Münster.1931.№43 Phil. Diss.

Untersuchungen über die Walden'sche Umkehrung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Hohen Philosophischen
und Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

Ed. Zinnius aus Kiel.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1930.
Dekan: Herr Prof. Dr. Wätjen.
Referent: Herr Prof. Dr. Ott.
Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Buchdruckerei
Karl Schahl, Ludwigsburg.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Winter- und Sommersemester 1928/29 an der Universität Münster (Westf.) und im Wintersemester 1930 an der Technischen Hochschule in Stuttgart, wohin ich mit meinem Lehrer übersiedelte und woselbst ich während des letzten Semesters als Vorlesungsassistent tätig war. Auch an dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Ott,

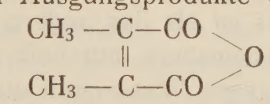
für die Anregung zu dieser Arbeit und für die im Verlaufe derselben jederzeit reichlich gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank ergebenst auszusprechen.

Theoretischer Teil.

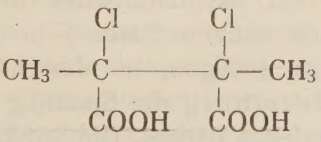
Das systematische Studium der Waldenschen Umkehrung hat zwar ein großes Versuchsmaterial geliefert, aber es hat sich bisher keine befriedigende Erklärung für die bisher beobachteten Erscheinungen geben lassen. Es läßt sich bei Reaktionen mit Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom nicht immer mit Gewißheit voraussagen, ob sie eintritt oder nicht. Daraus ergibt sich, daß man mit Schlußfolgerungen über Konfigurationsfragen optisch aktiver Körper sehr vorsichtig sein muß.

Vorliegende Arbeit hat den Zweck, Versuchsmaterial für die Untersuchung des Einflusses der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Waldensche Umkehrung herbeizuschaffen, und damit einen Beitrag zu ihrer Erklärung zu liefern.

Als eines der Ausgangsprodukte wurde das Pyrocinchonsäureanhydrid



hergestellt aus dem Acetessigester nach der von Ott ausgearbeiteten Methode[1]). Das Anhydrid wurde zunächst durch Addition von Chlor in der Kälte und im Sonnenlicht in das Anhydrid der Dichlordimethylbernsteinsäure[2])



[1]) B. 61; 2131 (1928).

[2]) J. pr. Ch. (4); 468 (1890).

übergeführt. Das Sonnenlicht erwies sich als unbedingt erforderlich, da sonst einfach keine Reaktion eintrat. Die Dichlordimethylbernsteinsäure wurde katalytisch hydriert mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und Palladiumtierkohle als Katalysator, und zwar in verschiedenen Lösungsmitteln zur Ermittlung einer event. Verschiebung des Verhältnisses der bei der Reduktion entstehenden racem- und meso-Form. Das Ergebnis in den verschiedenen Lösungsmitteln war:

1. in salzsaurer Lösung: 1 : 2.
2. in neutraler Lösung: 1 : 4.
   Es wurde hierbei gleichzeitig festgestellt, daß Natronlauge keine Salzsäure abspaltet, indem eine mit Natronlauge versetzte Substanzprobe nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf Chlor geprüft wurde.
3. in ätherischer Lösung: 3,6 : 1.
   Es trat jedoch erst merkliche Reaktion ein nach Zusatz von 2 ccm Wasser.

Bemerkenswert war bei allen diesen Hydrierungen eine deutliche Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme, nachdem die Hälfte Wasserstoff bereits absorbiert war. Daraus hätte man folgern können, daß das eine Chloratom rascher austauschbar ist als das andere. Ein Versuch, die Dichlordimethylbernsteinsäure nur halb zu hydrieren, also nur ein Chloratom gegen Wasserstoff auszutauschen, ergab aber, daß unter diesen Umständen unter Salzsäureabspaltung das Pyrocinchonsäureanhydrid entsteht.

Inzwischen wurde versucht, die Dichlordimethylbernsteinsäure, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, mit optisch aktiven Basen[1]) in ihre optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, in ähnlicher Weise, wie Mc. Kenzie und Holmberg die Spaltung der i-Dibrombernsteinsäure beschrieben haben. Die Spaltung wurde zunächst

[1]) C. 1911 (2); 1433.

in alkoholischer Lösung vorgenommen mit Cinchonin, wozu aber wegen der Schwerlöslichkeit des Cinchonins viel Lösungsmittel nötig war. Ein weiterer Spaltversuch mit Aceton als Lösungsmittel erwies sich als geeigneter. In beiden Fällen wurde eine Säure vom Schmp. 64° erhalten. Die Untersuchung ihrer spec. Drehung ergab in:

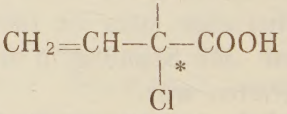
1. Chlorform 5%ig: $[\alpha]_D = 0°$.
2. Aceton 5%ig: $[\alpha]_D = -4{,}80°$.

Die qualitative Chlorprobe verlief positiv. Bei mehrfacher Wiederholung des gleichen Spaltungsversuches in Aceton als Lösungsmittel wurde mitunter eine Säure vom Schmp. 54° gefunden, deren Chlorprobe auch positiv war, die aber keine Drehung aufwies. Andererseits zeigte sich, daß man auch die d-Form der Säure vom Schmp. 64° erhalten konnte, wenn man das Acetonlösungsmittel statt auf dem Wasserbad im gelinden Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur, wie etwa 20° C, verdampfte. Die spec. Drehung der so erhaltenen d-Säure betrug: $[\alpha]_D = +4{,}80°$. Außer Cinchonin wurden noch Brucin und Strychnin, ebenfalls in Aceton als Lösungsmittel, zur Spaltung der Dichlordimethylbernsteinsäure versucht, wobei aber stets die racem-Säure wiedererhalten wurde, ohne daß Spaltung in die optisch aktiven Komponenten eingetreten war.

Bisher war immer die theoretische Menge an optisch aktiver Base benutzt worden. Um nun nachzuforschen, ob man nicht gleichzeitig die entgegengesetzt drehende Form aus den Mutterlaugen der anderen Komponente gewinnen kann, wurde ein gleicher Versuch mit der halben theoretischen Cinchoninmenge ausgeführt, was aber neben ungespaltenem Racemat nur die Hälfte Ausbeute an optisch aktiver Komponente ergab.

Die durch jene Spaltungen erhaltene optisch aktive Säure vom Schmp. 64° und der spec. Drehung $[\alpha]_D = +4{,}80°$, in der anfänglich die d-Dimethyldichlorbernsteinsäure vermutet wurde, wurde ebenfalls der katalytischen Hydrierung unterworfen mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und Palladiumtierkohle als Katalysator in neutraler Lösung, wobei

nach je 100 ccm Wasserstoffverbrauch noch je $^1/_4$ der theoretisch zur Bindung der freien Säure erforderlichen Natronlaugemenge hinzugesetzt wurde. Merkwürdigerweise war aber wie bei der gleichartigen Hydrierung des Racemats nach Verbrauch der halben zur vollständigen Hydrierung erforderlichen Wasserstoffmenge, also nach Austausch des einen, leichter beweglichen Chloratoms, keine Änderung in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme wahrnehmbar. Der Wasserstoff wurde nicht nur weiter mit gleicher Geschwindigkeit absorbiert, sondern es wurde noch dazu viel mehr, als theoretisch möglich ist, bei dichter Apparatur aufgenommen. Der dabei entstandene Körper war ein dickes Öl vom Siedep. $^{87^0}_{31\ mm}$ das stark i-buttersäureähnlich roch. Die im schwefelsauren Filtrat mit Silbernitrat nachgewiesene Chlormenge betrug statt 33,3 % nur 27,7 % Cl, war also zu wenig. Die spec. Drehung des Öles war $[\alpha]_D = +0{,}15^0$. Die darauf ausgeführte C—H—Cl-Bestimmung ergab für den optisch aktiven Körper vom Schmp. 64° die Formel $C_5H_7O_2Cl$. Die entstandene Monocorbonsäure besitzt vielleicht die Strukturformel:



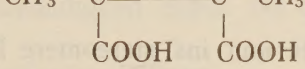
Aus jenen Daten mußte nun gefolgert werden, daß Cinchonin CO_2 und HCl abgespalten hatte. Die Dichlordimethylbernsteinsäure erwies sich aber überhaupt als ungeeignet für Versuche über die Waldensche Umkehrung, da bei der Hydrierung statt Austausch von Chlor gegen Wasserstoff Chlor-Abspaltung und darauffolgende Wasserstoffaddition an die entstandene Doppelbindung erfolgt war, und da die Säure beim Versuch, sie durch Kristallisation ihres Cinchoninsalzes in opt. Antipoden zu spalten, unter CO_2- und HCl-Abspaltung zersetzt wird.

Nun wurden die malenoïden und fumaroïden Anilide der Pyrocinchonsäure und der Dimethylfumarsäure hergestellt. Vorher war schon die Diacetylverbindung der racem-Dichlordimethylbernsteinsäure hergestellt worden und einige Ester

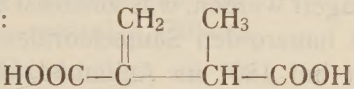
wie: Dimethylester der Dichlordimethylbernsäure, Mentholester der Dimethylfumarsäure. Sie waren aber selbst nach längerem Stehen und Reiben nicht erstarrende, schmierige Öle, die auch zu wenig reaktionsfähig waren.

Zunächst wurde die Pyrocinchonsäure in die Dimethylfumarsäure umgelagert. Schon Fittig[1]) hatte diesen Versuch ausgeführt in stark alkalischer Lösung und behauptet, daß die Umlagerung um so intensiver sei, je stärker die Alkalien seinen. Ott hatte dann aber nachgewiesen, daß die Natriumverbindungen der 3 stereomeren Säuren:

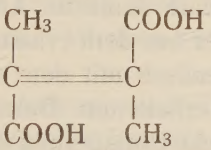
a) Pyrocinchonsäure:



b) β-Methylitaconsäure:

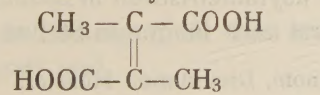


c) Dimethylfumarsäure:



in der wässrigen Lösung in einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht stehen. Er hatte ca. 180° C als die beste Reaktionstemperatur herausgefunden, was sich in den folgenden Versuchen auch bestätigte. Nur zeigte sich, daß die Ausbeuten sehr unregelmäßig ausfallen, was zum Teil wohl auf Stromschwankungen zurückzuführen war, die eine ungleichmäßige Erhitzung des verwendeten elektrischen Ofens zur Folge hatten. Die höchste Ausbeute wurde erreicht bei einer Temperatur von 190—200° C und einer Erhitzungsdauer von 168 Stunden der neutralen Lösung der Pyrocinchonsäure (44 g aus 80 g). Eine ebenfalls versuchte Umlagerung der freien Pyrocinchonsäure in wässriger Suspension ergab das Ausgangsprodukt wieder.

Die so erhaltene Dimethylfumarsäure



[1]) A. 304, 158.

wurde nun mit Phosphorpentachlorid ins Säurechlorid übergeführt, wobei sich das Zusammengeben der gepulverten Komponenten ohne Lösungsmittel als das geeignetste Darstellungsverfahren erwies. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß nebenher stets eine geringe Umlagerung in das stereomere Pyrocinchonsäureanhydrid stattfindet. Nebenbei wurde versucht, das Säurechlorid der Pyrocinchonsäure über ihr Thioanhydrid analog dem Phtalylchlorid zu bekommen[1]) was aber nicht gelang.

Das Dimethylfumarsäurechlorid $CH_3-C-COCl$

$Cl \cdot OC-C-CH_3$

sollte nun ins stereomere Dimethylmaleïnsäurechlorid umgelagert werden, was zunächst versucht wurde durch Erhitzen des fumaroïden Säurechlorides im evakuierten Pyknometer, erst bei 180° im Anilinbad, darauf bei 130° im Xylolbad, wobei eine deutliche Änderung der Dichte erkennbar war. Das aber aus dem erhaltenen Säurechlorid gewonnene Anilid war identisch mit dem aus dem reinen fumaroïden Säurechlorid erhaltenen. Daraus ergab sich, daß eine vollständige thermische Umlagerung der fumaroïden Form in die malenoïde nicht stattgefunden hatte, obgleich schon etwas unreines Pyrocinchonsäureanhydrid vom Schmp. 87–89° nachzuweisen war.

Daher wurde auf chemischem Wege umgelagert mit nach Gattermann frisch hergestelltem Aluminiumchlorid, denn die Verseifung einer Probe des Reaktionsproduktes ergab nur Pyrocinchonsäureanhydrid. Aus dem fumaroïden und malenoïden Säurechlorid wurden die entsprechenden Anilide gewonnen, wobei gleichzeitig durch die quantitative Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Stereomeren gegen Anilin auf ihre symmetrische bezw. asymmetrische Konstitution geschlossen werden konnte. Nur symmetrische Säurechloride reagieren augenblicklich mit Anilin, wohingegen bei asymmetrischen in Lösungen von geeigneter Konzentration erst nach längerem Stehen eine Trübung und

[1]) A. Langenohl, Dissertation Münster.

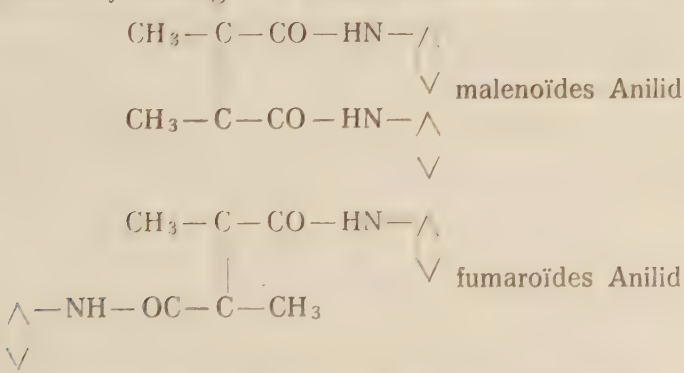
dann allmählich Fällung eintritt. So sind also leicht Halogenacylgruppen erkennbar. Als Maß für den eingetretenen Umsatz wurde der Niederschlag, wie die Literatur angibt, im gewogenen Goochtiegel abgesaugt und im trockenen Luftstrom getrocknet, d. h. der Tiegel wurde, mit $CaCl_2$-Rohr versehen, an die Saugpumpe angeschlossen. Der Niederschlag der symmetrischen Anilide enthält stets viel Anilinchlorhydrat okkludiert, der der asymmetrischen nur Spuren. Nach Feststellen des Gewichts: Anilinchlorhydrat + Anilid wurden die Anilide mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet und das Anilinchlorhydrat aus der Differenz ermittelt. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ergab bei dem fumaroïden Säurechlorid:

1. in n 50 Benzollösung: sofortige Fällung,
2. in n 5 Benzollösung: sofortige Fällung,

bei dem malenoïden Säurechlorid:

1. in n 50 Benzollösung: erste Trübung nach 16 Stunden 20 Minuten; Fällung nach 3 Wochen noch nicht beendet.
2. in n 5 Benzollösung: erste Trübung nach 25 Stunden; Fällung nach ca. 10 Stunden beendet.

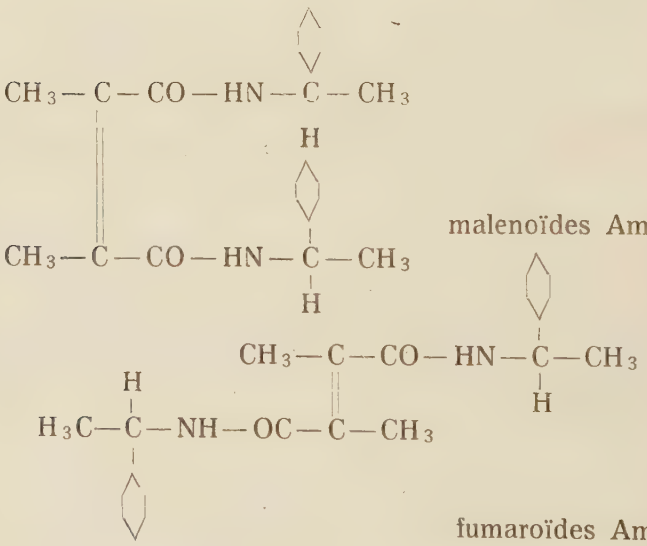
Stickstoffbestimmungen bewiesen außerdem, daß es sich auch tatsächlich um die gewünschten Anilide handelte. Die katalytische Hydrierung der beiden stereomeren Anilide



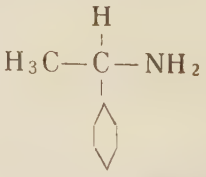
in Methylalkohol als Lösungsmittel mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und

1. Nickeltierkohle als Katalysator,
2. Palladiumtierkohle als Katalysator,
3. nach Willstätter frisch hergestelltem Platinmohr als Katalysator,
4. nach Adams frisch hergestelltem Platinoxyd als Katalysator gelang aber nicht, sondern lieferte stets die Ausgangsprodukte wieder. Desgleichen ging die Hydrierung mit Natrium und kochendem Alkohol, und mit Zinkstaub und Eisessig nicht. Die substituierten steremomeren Säurederivate sind also erheblich schwieriger hydrierbar als die Säuren selbst.

Es wurden ferner die optisch aktiven Säureamide:

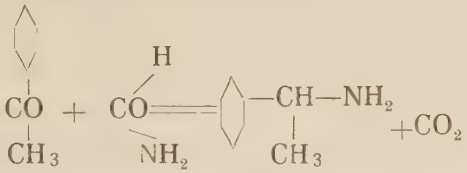


aus den beiden stereomeren Säurechloriden mit optisch aktivem α-Phenyläthylamin

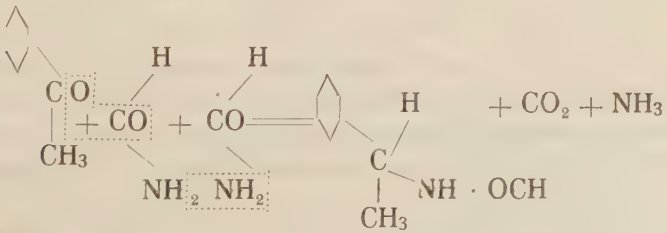


dargestellt. Zur Ausführung der Reaktion war viel α-Phenyl-

äthylamin nötig. Da nun die alte Leukhard-Wallachsche[1]) Darstellungsmethode durch Kondensation von Acetophenon mit Ammoniumformiat nur sehr unbefriedigende Ausbeute lieferte, ferner bei der Spaltung des racem-α-Phenyläthylamins auch nur verhältnismäßig wenig an (—) Form des Amins herauskam, wurde eine ergiebigere Quelle gesucht und gefunden in einer Abänderung der Leukhard-Wallachschen Reaktion. Man erhielt nämlich eine sehr gute Ausbeute an asymmetrischem Amin, wenn man Carbonylverbindungen, statt mit Ammoniumformiat, mit Formamid, das sich auch wohl bei der Leukhard-Wallachschen Reaktion sekundär aus dem Ammonformiat bildet, kondensiert

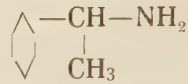


Jene Reaktion wurde zunächst an Acetophenon ausprobiert, indem 1 Mol des Ketons mit 1 Mol Formamid auf 180° C am Luftkühler unter gleichzeitiger Messung des sich entwickelnden Kohlendioxyds im tarierten, vorgeschalteten Natronkalkturm erhitzt wurde. Die Ausbeute an asymmetrischem Amin betrug 44 %. Um sie noch mehr zu erhöhen, wurde der gleiche Versuch in Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt, wobei aber nur sehr wenig Diamin herauskam, und der größte Teil der Reaktionsprodukte verharzt war. Die Vermutung, daß sich bei der Kondensationsreaktion primär die Formylverbindung bildet,



[1]) A. 343, 61.

wurde durch die folgende Versuchsanordnung bestätigt, wo statt 1 Mol Formamid 2 Mol genommen wurden. Die dabei erhaltene Ausbeute an α-Phenyläthylamin



betrug 87% der Theorie. Derartig mehrfach wiederholte Versuche führten stets zu dem gleichen Ergebnis. Es hatte demnach nur an Formamid gefehlt, damit sich die nötige Menge an Formylverbindung bilden konnte. In gleicher Weise wie Acetophenon wurden noch andere Carbonylverbindungen mit Formamid kondensiert zu asymmetrischen Aminen, wie: Benzaldehyd, Campher, Phenyläthylketon und Cyklohexanon, wobei wiederum sehr gute Ausbeuten erzielt wurden bis auf das Cyklohexanon. Nur Verbindungen mit Hydroxyl-Gruppen und mehrfacher Bindung, wie Vanillin, Salicylaldehyd und Zimtaldehyd, verharzten vollständig.

Das so gewonnene racem-α-Phenyläthylamin wurde nun in seine optisch aktiven Komponenten zerlegt. Die (—)-Form wurde über das (—) α-Phenyläthylamin-α-Tartrat gewonnen durch Spaltung mit Weinsäure[1]), während die (+)-Form als Nitrat in Lösung blieb. Sie wurde aus dem mit Weinsäure teilweise angespaltenen Amin gewonnen mit Apfelsäure[2]) über das (+)-α-Phenyläthylamin -l-Malat nach Angaben von Lovén und Ohlson. Mit dem (—)α-Phenyläthylamin wurden nun die beiden stereomeren Säurechloride gekuppelt und zwar, da die Ausbeute in Sodalösung als Lösungsmittel zu wünschen übrig ließ, in trockenem Pyridin als Lösungsmittel, wodurch sie quantitativ wurde.

Die dabei entstandenen optisch aktiven Säureamide, nämlich das Dimethylmaleïnsäurephenäthylamid und das Dimethylfumarsäurephenäthylamid wurden dann in verschiedenen Lösungsmitteln auf ihre spec. Drehung hin untersucht. Die Resultate sind aus folgender Tabelle zu entnehmen.

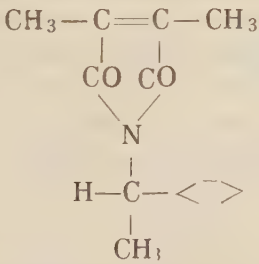
[1]) B. 29., 2314.
[2]) J. pr. (II); 72, 310.

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$ des fumaroïden Säureamides	$[\alpha]_D$ des malenoïden Säureamides
2%ige Pyridinlösung	-120^0	-95^0
1%ige Pyridinlösung	-119^0	-95^0
2%ige Eisessiglösung	$-78{,}5^0$	$-114{,}2^0$
1%ige Eisessiglösung	$-78{,}3^0$	$-114{,}5^0$
2%ige Chloroformlösung	-78^0	$-65\,9^0$
1%ige Chloroformlösung	-78^0	$-65{,}5^0$

Aus den Unterschieden in der spec. Drehung der beiden stereomeren, optisch aktiven Säureamide kann man wiederum auf ihre Konstitution schließen. Da jene nämlich laut Tabelle nicht beträchtlich sind, kann das malenoïde Säureamid nicht cyklisch gebaut sein, da Ringschluß allgemein die spec. Drehung beträchtlich erhöht.

Auch hier wurde wieder versucht, die beiden stereomeren optisch aktiven Säureamide zu hydrieren, um eine eventl. Änderung ihrer Drehungsrichtung festzustellen. Sie wurden in ganz gleicher Weise wie die entsprechenden Anilide hydriert, was aber auch nicht gelang.

Desgleichen ließ sich das aus Pyrocinchonsäureanhydrid und (—)α-Phenyläthylamin hergestellte, optisch aktive Imid,

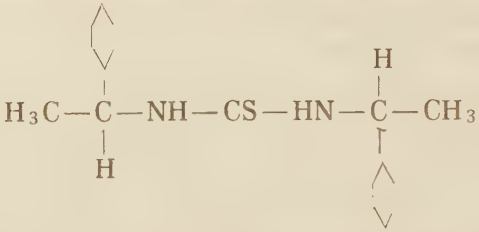


dessen spec. Drehung betrug: in 2%iger und 1%iger Pyridinlösung $[\alpha]_D = -41{,}6^0$, nach keiner der bereits erwähnten Methoden hydrieren.

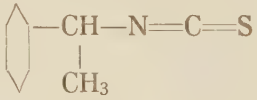
Ein Versuch, das optisch aktive Halbamid herzustellen aus Dimethylfumarsäurechlorid und (—)α-Phenyläthylamin

in Petroläther als Lösungsmittel, schlug fehl, da so das Ausgangsprodukt und etwas Diamid erhalten wurden.

Nun wurden noch verschiedene Harnstoffe hergestellt aus α-Phenyläthylamin, um die Änderung des Verhältnisses: racem-Form: meso-Form unter den verschiedensten äußeren Bedingungen zu ermitteln. Als erster Versuch wurde teilweise angespaltenes α-Phenyläthylamin mit Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht nach den Angaben von Lovén und Ohlson, wobei folgender Thioharnstoff[1]) entsteht.



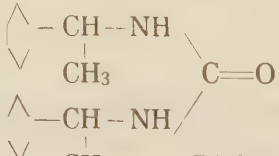
Jene Reaktion war aber nicht brauchbar, da sie nicht quantitativ genug verlief, ebenfalls die Kondensation mit frisch dargestelltem Phenyläthylsenföl[2]),



die zu einem dicken Brei führte.

Darauf wurde das Racemat mit Phosgen umgesetzt, zunächst in Pyridin als Lösungsmittel, wobei aber die Ausbeute nicht befriedigend genug war, darauf in wässeriger Suspension mit einem Überschuß an Soda, was zu quantitativer Ausbeute führte. Das Verhältnis des racem-Ureïdes zum meso-Ureïd wurde gefunden zu:

racem-Form: meso-Form = 1:2.



α-Diphenyläthylharnstoff.

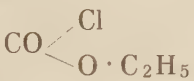
[1]) Beilst. XII. 1096.
B. 26; 2168.
[2]) B. 45; 2188 (1912).

Der gleiche Versuch lieferte bei teilweise gespaltenem α-Phenyläthylamin das Verhältnis:
optisch aktives Ureïd: racem-Ureïd: meso-Ureïd—1:2:4. Für die spec. Drehung der einzelnen Fraktionen wurde gefunden:

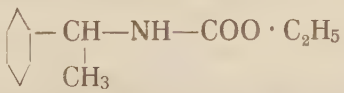
1. für die 1. Fraktion: $[\alpha]_D = -29^0$,
2. für die 2. Fraktion: $[\alpha]_D = 0^0$,
3. für die 3. Fraktion: $[\alpha]_D = 0^0$,

Die Bestimmungen der spec. Drehungen wurden in Eisessig in 2%iger Lösung ausgeführt. Da die Ureïde in anderen Lösungsmitteln wie Aceton, Methylalkohol, Alkohol, Pyridin, Ameisensäure, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroïn und Petroläther zu schwer löslich waren, konnte nicht ermittelt werden, ob die Änderung der Drehungsrichtung des teilweise gespaltenen α-Phenyläthylamins eventl. durch das Lösungsmittel verursacht wurde. Ferner ist zu bemerken, daß die racem-Form nur sehr schwer von der meso-Form zu trennen ist.

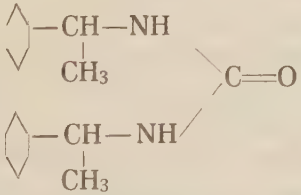
Die Kuppelung des Racemates mit frisch destilliertem Chlorkohlensäureester



führte zunächst zu einem angenehm riechenden Ester,

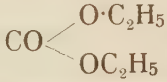


der bei weiterer Behandlung mit racem-α-Phenyläthylamin das Ureïd

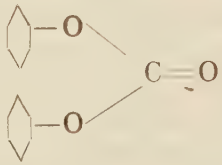


gab, aber erst beim Erhitzen im Bombenrohr auf 200—220° C und auch dann nur sehr schwierig. Das gefundene Verhältnis war: racem-Ureïd: meso-Ureïd = 1:5. Es war also stark nach der Seite der meso-Form zu verschoben.

Der Kondensationsversuch des racem-α-Phenyläthylamins mit frisch hergestelltem Kohlensäureester



gelang nicht, weder durch Erhitzen am Rückflußkühler, noch im Bombenrohr bei 200—220° C. Stets wurde das Ausgangsprodukt wiedererhalten. Dagegen verlief die Kondensation des α-Phenyläthylamins mit Kohlensäurephenylester



befriedigend. Als Verhältnis ergab sich: racem-Ureïd : meso-Ureïd 6 : 7.

Das gefundene Verhältnis beim teilweise gespaltenen α-Phenyläthylamin war:

optisch aktives Ureïd : racem-Ureïd : meso-Ureïd = 3 : 3 : 7.

Die gefundenen spec. Drehungen waren für die

1. Fraktion: $[\alpha]_D = -31{,}9^0$, $[\alpha]_{Hg\ gelb} = -33{,}3^0$,
2. Fraktion: $[\alpha]_{Hg\ gelb} = 0^0$,
3. Fraktion: $[\alpha]_{Hg\ gelb} = 0^0$.

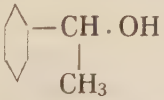
Ein gleicher Versuch in der Kälte sollte das Verhältnis racem-Ureïd : meso-Ureïd ändern. Es kam dabei aber nur wenig Ureïd heraus neben viel unbrauchbarer Schmiere. Um festzustellen, wie sich reines (—)α-Phenyläthylamin verhält, vor allem, ob neben der optisch aktiven Form auch meso-Form herauskam, wurde der gleiche Versuch damit wiederholt. Es entstand aber quantitativ nur optisch aktives Ureïd von der spec. Drehung $[\alpha]_{Hg\ gelb} = +33{,}5^0$.

Nun wurden die Ureïde gespalten, um die Amine wiederzugewinnen und festzustellen, ob die Drehungsrichtung die gleiche wie beim Ausgangsamin geblieben oder umgekehrt war. Die Verseifung des optisch aktiven Ureïdes mit konz. Salzsäure in der Hitze führte nicht zum entsprechenden Amin, sondern gab 2 Fraktionen eines dicken Öles.

Desgleichen gelangen Verseifungsversuche mit konz. Kalilauge und alkoholischer Kalilauge in der Hitze nicht, sondern lieferten stets das Ausgangsprodukt wieder.

Nun wurde die Alkalischmelze zu Hilfe gezogen. Als Vorversuch wurde etwas Ureïd im Nickeltiegel mit geschmolzener Kalilauge auf ca. 180° C erhitzt, wobei ein deutlicher Geruch nach Amin wahrnehmbar war. Darauf wurde das optisch aktive Ureïd im Kupferkolben der Kalischmelze unterworfen und das übergehende Amin isoliert. Die Bestimmung der spec. Drehung ergab $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = -41{,}3^0$. Die spec. Drehung des zu dem Versuch benutzten (—)α-Phenyläthylamins betrug $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = -41{,}5^0$. Es war also bei der Ureïdbildung keine Umkehrung der Drehungsrichtung und auch keine Racemisierung des Amins eingetreten.

Nun wurde versucht, das asymmetrische Phenyläthyl-i-cyanat zu gewinnen, zunächst nach der allgemein üblichen Methode durch Überleiten von Phosgengas über das α-Phenyläthylaminchlorhydrat bei 200—300° C, was aber nicht gelang, selbst bei 450° C nicht. Daher mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden. Aus der Grignardverbindung Magnesiummethylbromid $CH_3 — Mg — Br$ wurde mittels Benzaldehyds das sekundäre Phenylmethylcarbinol



gewonnen, das dann mit Thionylchlorid unter heftiger Reaktion quantitativ das entsprechende Halogenalkyl lieferte, das sich wiederum mit frisch hergestelltem Silbercyanat in glatter Reaktion quantitativ in das α-Phenyläthyl-i-Cyanat überführen ließ. Das i-Cyanat gab dann mit teilweise gespaltenem (+)α-Phenyläthylamin glatt und quantitativ die Ureïde im Verhältnis: optisch aktives Ureïd : racem-Ureïd : meso-Ureïd $= 2 : 2^1/_2 : 4^1/_2$.

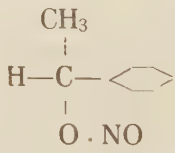
Die spec. Drehung betrug für die

1. Fraktion: $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = -33{,}2^0$,
2. Fraktion: $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = 0^0$,
3. Fraktion: $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = 0^0$.

Als letzter Versuch wurde die Diazotierung[1]) von α-Phenyläthylamin nach Bror Holmberg versucht, um evtl. die Ausbeute an optisch aktivem, sekundären Phenylmethylcarbinol zu erhöhen und die Racemisierung nach Möglichkeit auszuschließen. Holmberg hatte festgestellt, daß, je höher die Reaktionstemperatur war, um so mehr Racemisierung eintrat. Ferner hatte er ein sekundäres Phenylmethylcarbinol gewonnen, dessen Drehungsrichtung der des optisch aktiven Ausgangsamines entgegengesetzt war.

Er hatte sowohl Versuche mit dem (−)α-Phenyläthylamin ausgeführt als auch mit dem (+)α-Phenyläthylamin. Ich habe zunächst die Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln gemacht. Die Diazotierung in Eisessig, konz. Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure führte zu gleichen Mengen, bei wenig befriedigender Ausbeute. Es wurde das racem-α-Phenyläthylamin diazotiert bei 50—70° C, wobei kaum Dämpfe entwichen, sondern nur Stickstoff. Ferner entstand **nur** Alkohol und **kein** Nitrit, wie Holmberg beim optisch aktiven Amin gefunden hat.

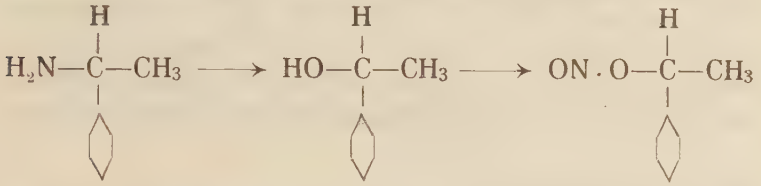
Darauf wurde (+)α Phenyläthylamin diazotiert in Eisessig als Lösungsmittel bei 50—60° C, wobei wiederum zur Hauptsache Stickstoff entwich. Das Ergebnis war aber ein ganz anderes als bei Holmberg und auch als bei den vorhergehenden Versuchen mit racem-α-Phenyläthylamin. Die Gesamtausbeute war fast quantitativ. Sie zerfiel zur einen Hälfte in optisch aktiven Alkohol, zur anderen in optisch aktives Nitrit



Es war also wie bei Holmberg und im Gegensatz zu den ersten Versuchen mit racemischem Amin Nitrit entstanden. Die Bestimmung der spec. Drehung ergab nun ein ganz anderes Ergebnis als bei Holmberg. Sie wurde nicht nur

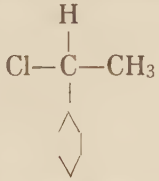
[1]) B. 45 (I); 997.

viel höher gefunden, sondern vor allem in der **gleichen** Richtung wie jene des Ausgangsamines. Es hatte also **keine** Umkehrung der Drehungsrichtung stattgefunden.

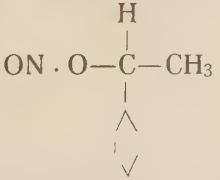


Die spec. Drehung des sekundären Alkohols betrug $\alpha_{\text{Hg gelb}} = +12{,}3^0$, bei Holmberg beim analogen Versuch $[\alpha]_D = -5^0$, des Nitrites $\alpha_{\text{Hg gelb}} = +10{,}5^0$, bei Holmberg $[\alpha]_D = -6{,}5^0$.

Das (+) α-Phenylmethylcarbinol wurde nun mit Thionylchlorid ins entsprechende Halogenalkyl



übergeführt. Dabei zeigte sich, daß es erheblich langsamer reagierte als das racem-Carbinol. Erst nach Erhitzen trat Reaktion ein und verlief dann auch noch sehr träge. Die Ausbeute an optisch aktivem Halogenalkyl war auch nur halb so groß als beim racem-Carbinol. Die spec. Drehung betrug nur $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = +0{,}5^0$. Es hatte also fast völlige Racemisierung bei der Behandlung mit Thionylchlorid stattgefunden, aber die Drehungsrichtung war wieder nicht umgekehrt, sondern die gleiche geblieben. Das optisch aktive Nitrit



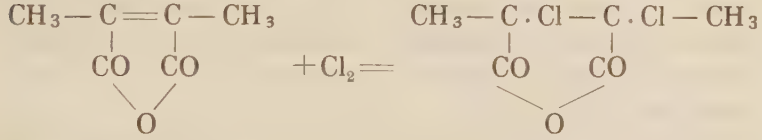
ergab ebenfalls noch optisch aktives Halogenalkyl, und zwar 50%; aber unter heftiger Reaktion. Wie die Bestimmung der spec. Drehung des gebildeten Halogenalkyls bewies, hatte ebenfalls starke Racemisierung stattgefunden, da sie

nur $[\alpha]_{Hg\ gelb} = +0{,}25^0$ betrug. Die Drehungsrichtung aber war wieder die gleiche geblieben. Ob vielleicht das Thionylchlorid die Racemisierung verursacht hatte, oder welcher Faktor verantwortlich war, wäre noch näher zu untersuchen. Jedenfalls kann man aus den Versuchsergebnissen der Diazotierungen den wichtigen Schluß ziehen, daß die Walden'sche Umkehrung **nach energetischen Gesetzen** erfolgt.

Praktischer Teil.

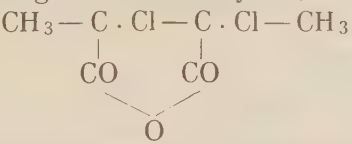
1. Darstellung der Dichlordimethylbernsteinsäure[1]).

Einige Versuche zeigten, daß ohne Sonnenlicht, selbst in der Hitze, keine Reaktion eintrat.



Durch Sättigen von $C \cdot Cl_4$ mit Cl-Gas wurde eine Chlorlösung mit bekanntem Chlorgehalt hergestellt.

60 g Pyrocinchonsäureanhydrid[2]) wurden in einer Stöpselflasche mit einem kleinen Überschuß der theoretisch nötigen Chlormenge der bereiteten Chlorlösung in der Kälte dem Sonnenlicht ca. 1 Monat ausgesetzt. Ein kleiner Überschuß an Chlor war erforderlich. Im Vakuum wurde der Tetrachlorkohlenstoff verdampft. Der Rückstand vom Schmp. 150° wurde aus Ligroïn umkristallisiert, was 79 g Säure vom Schmp. 160° gab. Jenes Anhydrid,



das schon an der Luft teilweise in Säure übergeht, wurde durch Kochen mit Wasser am Rückflußkühler verseift und die entstandene Säure ausgeäthert. Der Ätherrückstand war

[1]) J. pr. Ch. (4); 468 (1890)
[2]) Beilst. II. 780.
B. 61; 2131. (1890).

ein dickes Öl, das nach mehrtägigem Stehen und Reiben endlich zur farblosen Säure vom Schmp. 194° erstarrte (82 g).

Der gleiche Versuch wurde mehrmals wiederholt und zwar mit

a) 100 g Pyrocinchonsäureanhydrid, was gab: 145 g Anhydrid vom Schmp. 100°, daraus durch Verseifung 152 g Säure vom Schmp. 194°.

b) 100 g Pyrocinchonsäureanhydrid, was gab: 140 g Anhydrid vom Schmp. 100°, daraus durch Verseifung 146 g Säure vom Schmp. 194°.

Das Dichlordimethylbernsteinsäureanhydrid ist ein stechend riechender Körper, der am besten zu reinigen ist, durch Umkristallisieren aus Ligroïn oder über die Säure durch Verseifung mit Wasser. Es ist in Wasser nur in der Hitze löslich. Die Dimethyldichlorbernsteinsäure ist ein kaum stechend riechender Körper, der schon in kaltem Wasser leicht löslich ist.

2. Katalytische Reduktion der Dichlordimethylbernsteinsäure in salzsaurer Lösung.

$$\begin{array}{l} CH_3-C\cdot Cl-C\cdot Cl-CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad COOH \;\; COOH \end{array} + 2H_2 = \begin{array}{l} CH_3-CH-CH-CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad COOH \;\; COOH \end{array} + 2HCl$$

2,15 g Racemat (— $^1/_{100}$ Mol) wurden in Salzsäure gelöst und in die Birne gefüllt, die nach Zugabe von 0,7 g Palladiumtierkohle als Katalysator evakuiert und mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff gefüllt wurde. Dann wurde unter Schütteln die Wasserstoffaufnahme genau kontrolliert.

Sie betrug in der:

0‘ 0 ccm H_2;	5‘ 60 ccm H_2;	10‘ 120 ccm H_2;
15‘ 180 ccm H_2;	20‘ 225 ccm H_2;	25‘ 250 ccm H_2;
30‘ 260 ccm H_2;	35‘ 275 ccm H_2;	40‘ 280 ccm H_2;
45‘ 283 ccm H_2;	50‘ 286 ccm H_2:	55‘ 290 ccm H_2;
60‘ 300 ccm H_2;	65‘ 305 ccm H_2;	70‘ 309 ccm H_2;
75‘ 310 ccm H_2;	80‘ 315 ccm H_2;	85‘ 317 ccm H_2;
90‘ 320 ccm H_2;	95‘ 324 ccm H_2;	100‘ 328 ccm H_2;
110‘ 333 ccm H_2;	120‘ 340 ccm H_2;	130‘ 349 ccm H_2;

140' 353 ccm H_2; 150' 357 ccm H_2; 160' 365 ccm H_2;
170' 367 ccm H_2; 180' 370 ccm H_2; 190' 376 ccm H_2;
200' 380 ccm H_2; 210' 381 ccm H_2; 220' 385 ccm H_2;
230' 390 ccm H_2; 240' 399 ccm H_2; 250' 401 ccm H_2;
260' 405 ccm H_2; 270' 410 ccm H_2; 280' 413 ccm H_2;
290' 416 ccm H_2; 320' 420 ccm H_2; 350' 440 ccm H_2;
420' 450 ccm H_2; 500' 460 ccm H_2; 530' 460 ccm H_2;
600' 460 ccm H_2.

Über Nacht wurde nichts mehr aufgenommen. Der Schüttelkolbeninhalt wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült, von Kohleteilchen abgenutscht, mit etwas Ammoniak nachgewaschen, mit Salzsäure angesäuert und ca. 35-mal ausgeäthert. Der Ätherrückstand war 1,27 g vom Schmp. 170 - 180°. Die qualitative Chlorprobe war positiv. Die bei der Hydrierung entstehende Kochsalzmenge wurde durch vorsichtiges Eindämpfen des Ätherfiltrates gewonnen und gewogen. Sie betrug 1,1 g, d.h. sie war gleich der theoretisch entstandenen Kochsalzmenge. Die racem-Form der bei der Hydrierung entstandenen Dimethylbernsteinsäuren wurde dann von der meso-Form getrennt durch fraktionierte Kristallisation aus 3 ccm Wasser, wobei aus dem siedenden Wasser zunächst die racem-Form auskristallisierte, dann die meso-Form. Die Ausbeute betrug:

0,40 g meso-Form vom Schmp. 199°,
0,86 g racem-Form vom Schmp. 122°.

3. Katalytische Reduktion der Dichlordimethylbernsteinsäure in neutraler Lösung.

$$\begin{array}{l} CH_3-C-Cl \\ \quad | \\ COONa \end{array} \quad \begin{array}{l} C\cdot Cl-CH_3 \\ \quad | \\ COONa \end{array} + 2\,H_2 = \begin{array}{l} CH_3-CH-CH-CH_3 \\ \quad | \quad\quad | \\ COOH \quad COOH \end{array} + 2\,NaCl$$

Der Versuch wurde genau so ausgeführt, wie in Versuch 2 angegeben ist, nur diesmal in neutraler Lösung. Die Wasserstoffaufnahme betrug in der

0' 0 ccm H_2; 5' 30 ccm H_2; 10' 100 ccm H_2;
15' 155 ccm H_2; 20' 215 ccm H_2; 25' 260 ccm H_2;
30' 270 ccm H_2; 35' 278 ccm H_2; 40' 282 ccm H_2;

45' 286 ccm H_2;	50' 290 ccm H_2;	55' 293 ccm H_2;
60' 296 ccm H_2;	65' 310 ccm H_2;	70' 315 ccm H_2;
75' 320 ccm H_2;	80' 326 ccm H_2;	95' 328 ccm H_2;
110' 330 ccm H_2;	125' 340 ccm H_2;	150' 345 ccm H_2;
165' 350 ccm H_2;	180' 355 ccm H_2;	195' 360 ccm H_2;
210' 370 ccm H_2;	225' 375 ccm H_2;	250' 380 ccm H_2;
265' 386 ccm H_2;	280' 393 ccm H_2;	295' 398 ccm H_2;
310' 403 ccm H_2;	325' 408 ccm H_2;	350' 412 ccm H_2;
365' 420 ccm H_2;	380' 425 ccm H_2;	395' 430 ccm H_2;
410' 435 ccm H_2;	425' 440 ccm H_2;	450' 510 ccm H_2;
465' 510 ccm H_2;	480' 510 ccm H_2;	510' 510 ccm H_2.

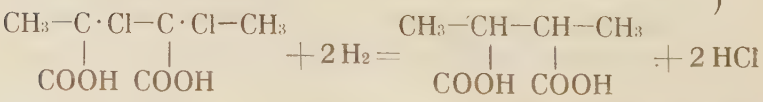
Über Nacht wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Die Gesamtausbeute betrug 1,17 g, davon nach der fraktionierten Kristallisation aus 3 ccm heißem Wasser waren:

0,93 g racem-Form vom Schmp. 122°,

0,24 g meso-Form vom Schmp. 199°.

Um festzustellen, ob die Natronlauge auch Salzsäure abspaltet, wurden 2 g Dichlordimethylbernsteinsäure mit 5 Tropfen Natronlauge eben neutralisiert, das entstandene Natriumsalz mit Salzsäure zersetzt und die Lösung ausgeäthert. Der Ätherrückstand war 1,99 g Säure vom Schmp. 194°. Also hatte Natronlauge keine Salzsäure abgespalten.

4. Katalytische Reduktion der Dichlordimethylbernsteinsäure in ätherischer Lösung.



[1])

Der Versuch wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie bereits in Versuch 2 und 3 beschrieben ist, nur in absolutem Äther. Die Wasserstoffaufnahme betrug in der

0' 0 ccm H_2;	5' 0 ccm H_2;	10' 0 ccm H_2;
15' 0 ccm H_2;	20' 0 ccm H_2;	25' 0 ccm H_2;
30' 0 ccm H_2;	35' 0 ccm H_2;	40' 0 ccm H_2;
50' 0 ccm H_2;	55' 0,1 ccm H_2;	60' 0,2 ccm H_2;

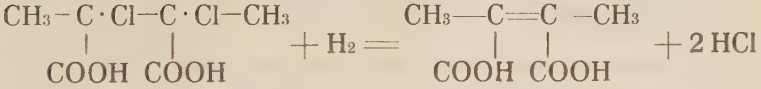
[1]) Beilst. II. 665; 667.

65' 0,4 ccm H_2; 70' 0,5 ccm H_2; 75' 0,6 ccm H_2;
80' 0,7 ccm H_2; 85' 0,7 ccm H_2; 90' 0,7 ccm H_2;
95' 0,8 ccm H_2; 100' 0,8 ccm H_2; 115' 0,8 ccm H_2;
130' 1 ccm H_2; 145' 1,2 ccm H_2; 160' 1,2 ccm H_2.

Jetzt wurde 1 ccm Wasser hinzugesetzt und weiter hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war dann innerhalb $^1/_2$ Stunde noch immer 0 ccm H_2, ebenfalls nach Zusatz von weiteren 3 ccm Wasser innerhalb $^1/_2$ Stunde 0 ccm H_2. Darauf wurden noch 3 ccm Wasser zugegeben, worauf bei weiterem Hydrieren die Wasserstoffaufnahme betrug in den folgenden 3 Stunden 25 ccm H_2. Darauf wurde unter Druck gesetzt und so noch 5 Tage weiter hydriert, bis 395 ccm H_2 aufgenommen waren und bei weiterem Hydrieren nichts mehr absorbiert wurde. Die Gesamtausbeute war wieder 1,17 g, davon waren:

0,9 g meso-Form vom Schmp. 199°,
0,25 g racem-Form vom Schmp. 122°.

5. Katalytische Halbhydrierung der Dichlordimethylbernsteinsäure.



21,5 g Säure wurden in wäßriger Suspension solange mit NaOH versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Der allerletzte Rest wurde mit wenig Alkohol gelöst. Jene Lösung wurde mit 2 g Palladiumtierkohle als Katalysator in die Schüttelbombe gebracht und wie bereits beschrieben hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war in der:

0' 0 ccm H_2; 5' 20 ccm H_2; 10' 50 ccm H_2;
15' 110 ccm H_2; 20' 180 ccm H_2; 25' 232 ccm H_2;
30' 310 ccm H_2; 35' 320 ccm H_2; 40' 320 ccm H_2;
45' 365 ccm H_2; 50' 390 ccm H_2; 55' 465 ccm H_2;
60' 578 ccm H_2; 65' 740 ccm H_2; 70' 770 ccm H_2;
75' 825 ccm H_2; 80' 880 ccm H_2; 85' 980 ccm H_2.

Nun wurde der Wasserstoffbehälter wieder frisch gefüllt und weiter hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war dann weiter in der

90' 1010 ccm H_2; 95' 1070 ccm H_2; 100' 1120 ccm H_2;
105' 1165 ccm H_2; 110' 1250 ccm H_2; 115' 1320 ccm H_2;
120' 1415 ccm H_2; 125' 1460 ccm H_2; 130' 1530 ccm H_2;
135' 1630 ccm H_2; 140' 1695 ccm H_2; 145' 1735 ccm H_2;
150' 1760 ccm H_2; 155' 1835 ccm H_2; 160' 1895 ccm H_2;
165' 1950 ccm H_2.

Wieder mußte der Wasserstoffbehälter frisch gefüllt werden. Die Wasserstoffaufnahme bei weiterem Hydrieren betrug dann in der

170' 1960 ccm H_2; 175' 2000 ccm H_2; 180' 2120 ccm H_2;
185' 2180 ccm H_2; 190' 2200 ccm H_2; 195' 2240 ccm H_2;
200' 2300 ccm H_2; 205' 2340 ccm H_2; 210' 2345 ccm H_2;
215' 2450 ccm H_2; 220' 2500 ccm H_2.

Zur Verhinderung einer weiteren Hydrierung wurde der Schüttelkolben durch wiederholtes Evakuieren von restlichem Wasserstoff befreit. Der Schüttelkolbeninhalt wurde von der Kohle abgenutscht, mit 20 ccm rauch. Salzsäure angesäuert und 15-mal ausgeäthert. Der Ätherrückstand war eine blättrige Substanz vom Schmp. ca. 90°. Die Palladiumtierkohle wurde von dem noch anhaftenden Reaktionsprodukt befreit durch wiederholtes Auskochen mit Acetonlösung, die beim Verdampfen einen Körper vom Schmp. 89° hinterließ. Das vereinigte Reaktionsprodukt ergab nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton 7,5 g Pyrocinchonsäureanhydrid vom Schmp. 95°, das also durch Salzsäureabspaltung entstanden war. Die Titration mittels 3n—NaOH ergab das Molekulargewicht 125,6 (theoretisch 126).

0,1 g Substanz verbrauchten 3,5 ccm 3n—NaOH, entsprechend M.G. = 125,6.

6. Katalytische Hydrierung der durch Spaltung von Dichlordimethylbernsteinsäure mit Cinchonin erhaltenen Säure von fraglicher Konstitution.

2,15 g optisch aktive Säure von der spec. Drehung $[\alpha]_D = +4{,}80°$ wurden in 30 ccm Wasser und 30 ccm Al-

kohol gelöst und mit 0,69 g Palladiumtierkohle als Katalysator in die Schüttelbirne getan. Die weitere Hydrierung wurde ebenso ausgeführt wie bei den übrigen Versuchen. Die Wasserstoffaufnahme war in der

0‘ 0 ccm H_2;	5‘ 34 ccm H_2;	10‘ 50 ccm H_2;
15‘ 68 ccm H_2;	20‘ 85 ccm H_2;	25‘ 99 ccm H_2;
30‘ 110 ccm H_2;	35‘ 125 ccm H_2;	40‘ 139 ccm H_2;
45‘ 155 ccm H_2;	50‘ 168 ccm H_2;	55‘ 178 ccm H_2;
60‘ 189 ccm H_2;	65‘ 200 ccm H_2;	70‘ 217 ccm H_2;
75‘ 228 ccm H_2;	80‘ 236 ccm H_2;	85‘ 248 ccm H_2;
90‘ 258 ccm H_2;	95‘ 268 ccm H_2;	100‘ 278 ccm H_2;
105‘ 288 ccm H_2;	110‘ 297 ccm H_2;	115‘ 308 ccm H_2;
120‘ 312 ccm H_2;	125‘ 322 ccm H_2;	130‘ 331 ccm H_2;
135‘ 332 ccm H_2;	140‘ 348 ccm H_2;	145‘ 355 ccm H_2;
150‘ 365 ccm H_2;	155‘ 374 ccm H_2;	160‘ 380 ccm H_2;
165‘ 390 ccm H_2;	170‘ 398 ccm H_2;	175‘ 402 ccm H_2;
180‘ 408 ccm H_2;	185‘ 416 ccm H_2;	190‘ 420 ccm H_2;
195‘ 428 ccm H_2;	200‘ 432 ccm H_2;	205‘ 440 ccm H_2;
210‘ 446 ccm H_2;	215‘ 450 ccm H_2;	220‘ 456 ccm H_2;
225‘ 460 ccm H_2;	230‘ 468 ccm H_2;	235‘ 473 ccm H_2;
240‘ 479 ccm H_2;	245‘ 484 ccm H_2;	250‘ 492 ccm H_2;
255‘ 495 ccm H_2;	260‘ 508 ccm H_2;	265‘ 510 ccm H_2;
270‘ 516 ccm H_2;	275‘ 521 ccm H_2;	280‘ 526 ccm H_2;
285‘ 530 ccm H_2;	290‘ 535 ccm H_2;	295‘ 538 ccm H_2;
300‘ 540 ccm H_2;	305‘ 548 ccm H_2;	310‘ 550 ccm H_2;
330‘ 569 ccm H_2;	400‘ 579 ccm H_2;	430‘ 579 ccm H_2;
500‘ 579 ccm H_2.		

Nach weiteren 6 Stunden war noch nicht mehr Wasserstoff aufgenommen. Der Schüttelkolbeninhalt roch stark esterartig. Die bei der Verdampfung des Alkohols im Vakuum bleibende Flüssigkeit roch noch immer esterartig und wurde 12-mal ausgeäthert. Der Ätherrückstand war ein gelbliches Öl vom Siedep. 87^0 (0,8 g), das stark ranzig roch.
31 mm

7. Katalytische Hydrierung der durch Spaltung von Dichlordimethylbernsteinsäure mit Cinchonin erhaltenen Säure von fraglicher Konstitution in neutraler Lösung.

2,15 g r-Säure wurden in der gerade erforderlichen Menge 2n—NaOH gelöst und dann mit 0,67 g Palladiumtierkohlekatalysator in die Schüttelbirne getan. Darauf wurde

wieder hydriert wie bereits mehrfach beschrieben, nur wurden nach Verbrauch von je 100 ccm Wasserstoff noch je 1/4 der zur Bindung der freien Säure nötigen Natronlauge zugesetzt. Die Wasserstoffaufnahme betrug in der

0' 0 ccm H_2;	5' 10 ccm H_2;	10' 24 ccm H_2;
15' 55 ccm H_2;	20' 88 ccm H_2;	25' 125 ccm H_2;
30' 160 ccm H_2;	35' 190 ccm H_2;	40' 220 ccm H_2;
45' 275 ccm H_2;	50' 310 ccm H_2;	55' 350 ccm H_2;
60' 370 ccm H_2;	65' 395 ccm H_2;	70' 425 ccm H_2;
75' 455 ccm H_2;	80' 465 ccm H_2;	85' 473 ccm H_2;
90' 481 ccm H_2;	95' 490 ccm H_2;	100' 498 ccm H_2;
105' 502 ccm H_2;	110' 507 ccm H_2;	115' 516 ccm H_2;
120' 520 ccm H_2;	130' 530 ccm H_2;	140' 540 ccm H_2;
150' 567 ccm H_2;	160' 570 ccm H_2;	170' 582 ccm H_2;
180' 595 ccm H_2;	190' 605 ccm H_2;	200' 617 ccm H_2;
210' 627 ccm H_2;	220' 638 ccm H_2;	230' 658 ccm H_2;
240' 668 ccm H_2;	250' 679 ccm H_2;	260' 695 ccm H_2;
270' 715 ccm H_2;	280' 729 ccm H_2;	290' 745 ccm H_2;
300' 770 ccm H_2;	310' 791 ccm H_2;	320' 810 ccm H_2;
330' 830 ccm H_2;	340' 840 ccm H_2;	330' 845 ccm H_2;
360' 857 ccm H_2;	380' 860 ccm H_2;	390' 870 ccm H_2;
400' 882 ccm H_2;	410' 901 ccm H_2;	420' 917 ccm H_2;
430' 926 ccm H_2;	440' 933 ccm H_2;	450' 933 ccm H_2;
460' 933 ccm H_2;	470' 933 ccm H_2.	

Selbst nach weiteren 5 Stunden wurde kein Wasserstoff mehr absorbiert. Der Schüttelkolbeninhalt war gerade neutral. Die Säure wurde durch Zusatz von 1,15 g konz. Schwefelsäure, die mit 6 ccm Wasser verdünnt waren, aus ihrem Natriumsalz befreit und ausgeäthert. Der Ätherr ückstand war ein farbloses, stechend riechendes Öl vom Sied ep. 87°. Der Geruch erinnerte an ranzige Butter. Das 31 mm Filtrat wurde mit 1,1 g konz. Schwefelsäure versetzt, mi Silbernitrat gefällt und das gebildete Silberchlorid im Go ochtiegel gewogen.

I. 2,15 g Substanz gaben 0,2387 g Ag Cl entsprechend 27,7 % Cl.

II. 2,15 g Substanz gaben 0,2388 g Ag Cl entsprechend 27,8% Cl.

Die spec. Drehung des Reaktionsproduktes vom Siedep. 87° bei der Polarisation im Mikrorohr betrug $[\alpha]_D^{31\ mm}$ = +0,15°. Die C–H-Bestimmung des Reaktionsproduktes ergab:

I. 0,1622 g Substanz gaben 0,3148 g CO_2 und 0,1349 g H_2O entsprechend 56,7% C und 8,8% H_2.

II. 0,1176 g Substanz gaben 0,2512 g CO_2 und 0,1003 g H_2O entsprechend 56,9% C und 8,9% H.

Für $C_5H_{10}O_2$

Ber. C 58,8 H 9,8%

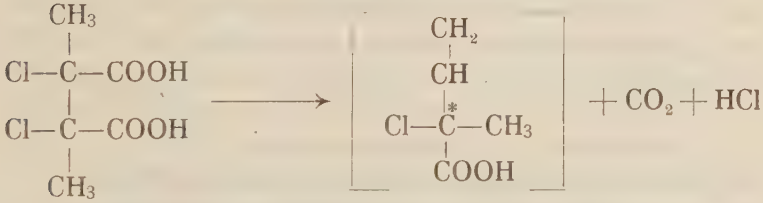
Gef. C 56,9 H 8,9%

Durch Titration des Reaktionsproduktes mit n/10 Barytlauge wurde das Molekulargewicht bestimmt.

I. 0,1074 g Substanz verbrauchten 10,7 ccm n/10 $Ba(OH)_2 \cdot F = 0{,}10739$ entsprechend MG = 93,5 $C_5H_{10}O_2$ MG ber. 102.

II. 0,1152 g Substanz verbrauchten 11,5 ccm n/10 $Ba(OH)_2 \cdot F$ entsprechend MG = 92,9.

8. Reaktion der racem-Dichlordimethylbernsteinsäure mit Cinchonin[1]).



Zunächst wurden 13,7 g Cinchonin zwecks Lösung in 500 ccm Alkohol gekocht und dann 5 g Racemat hinzugefügt und der Alkohol im gelinden Vakuum verdampft, wobei bei ca. 120 ccm Lösung sehr wenig eines weißen Niederschlags auskristallisierte, der bei 330° unter Zersetzung schmolz. Schon bei 245° trat Bräunung ein. Die qualitative Halogenprobe verlief positiv. Weiteres Einengen des Alkohols gab

[1]) C. 1911 (2); 1433.

zur Hauptsache aber ein dickes, braunes Öl, das beim Behandeln mit Aceton 5 g festes Cinchoninsalz vom Zersetzungspunkt 177° lieferte. Die restlichen Schmieren gaben dann noch nach ca. 12-stündigem Stehen und Reiben 3 g festes Cinchoninsalz vom Zersetzungspunkt 177°. Die qualitative Halogenprobe verlief positiv. Das Cinchoninsalz wurde in wäßriger Suspension mit der theoretisch nötigen Menge an konz. Salzsäure zersetzt, wobei sofort Lösung eintrat. Darauf wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand waren lange, weiße Nadeln vom Schmp. 64° (1½ g), deren spec. Drehung sich ergab zu: 0,1337 g Substanz, gelöst in Chloroform im 25 ccm Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_D = 0^0$.

II. 0,4861 g Substanz, im 25-ccm-Kölbchen, gelöst in Aceton, gaben bei der Polarisation im 2-dccm-Meßrohr $a = -0{,}19^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -4{,}80^0$.

Um das viele Lösungsmittel zu vermeiden, wurde der gleiche Versuch in Aceton als Lösungsmittel wiederholt. 5 g Racemat wurden in ca. 20 ccm Aceton gelöst und 13,7 g Cinchonin hinzugegeben. Schon in der Kälte trat Reaktion ein bis auf 0,5 g Cinchonin, die selbst nach dem Erhitzen auf dem Wasserbad ungelöst blieben und abfiltriert wurden. Das Aceton wurde auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation des Cinchoninsalzes eingeengt. Die restlichen Schmieren wurden nach längerem Stehen und Reiben auch größtenteils fest, was eine Gesamtausbeute von 9 g an Cinchoninsalz vom Zersetzungspunkt 177° ergab. Die schon erwähnte Zersetzung des Cinchoninsalzes ergab 1½ g einer Säure vom Schmp. 54°, die auch nach Umkristallisieren aus siedendem Wasser am Rückflußkühler den gleichen Schmp. 54° behielt. Die Kristallform war statt langer Nadeln Tafeln und die Bestimmung ihrer spec. Drehung ergab: $[\alpha]_D = 0^0$.

0,5012 g Substanz, gelöst in Aceton im 25-ccm-Kölbchen, gaben bei der Polarisation im 2-dccm-Meßrohr $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_D = 0^0$.

Der gleiche Versuch wurde mehrfach wiederholt und führte dann zu der zuerst erhaltenen Säure vom Schmp. 64°, die aus langen Nadeln bestand und drehte. Die Ausbeute war aber stets $1^1/_2$ g Säure aus 5 g Racemat. Die Bestimmung der spec. Drehung ergab:

0,2994 g Substanz, im 25-ccm-Kölbchen in Aceton gelöst, gaben bei der Polarisation im 2-dccm-Meßrohr $a = -0{,}15^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -4{,}80^0$.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt mit 60 g Racemat und 164,4 g Cinchonin, nur daß diesmal das Aceton im gelinden Vakuum bei ca. 20° verdampft wurde. Es wurden erhalten 109 g Cinchoninsalz vom Zersetzungspunkt 177° und daraus 11 g optisch aktive Säure vom Schmp. 64°, die aus siedendem Wasser am Rückflußkühler umkristallisiert wurden. Ihre spec. Drehung war:

0,6978 g Substanz, im 25-ccm-Kölbchen in Aceton gelöst, gaben bei der Polarisation im 2-dccm-Meßrohr $a = +0{,}33^0$ entsprechend $[\alpha]_D = +4{,}80^0$.

Die optisch aktive (+)-Säure erzeugt heftigen Hautausschlag und ist wie die (—)-Säure im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in kaltem Wasser fast unlöslich. Ferner bestehen beide optisch aktiven Formen aus langen Nadeln, die stechend riechen und zu Tränen reizen.

Kohlenstoff — Wasserstoff — Chlor — Bestimmung der Säure:

I. 0,1388 g Substanz gaben 0,2234 g CO_2 und 0,0633 g H_2O entsprechend 43,9% C und 5,1% H.

0,1633 g Substanz gaben 0,1580 g Ag Cl entsprechend 23,9% Cl.

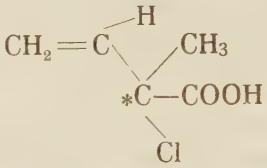
II. 0,1302 g Substanz gaben 0,2087 g CO_2 und 0,0606 g H_2O entsprechend 43,7% C und 5,2% H.

0,2069 g Substanz gaben 0,1970 g Ag Cl entsprechend 24,2% Cl.

Aus jenen Daten folgt die Formel der optisch aktiven Säuren:

$$C_5H_7O_2 \cdot Cl$$

Es war also von dem Cinchonin CO_2 und HCl abgespalten worden. Die Formel ist also wahrscheinlich:



9. Versuch zur Spaltung der racem-Dichlordimethylbernsteinsäure mit Brucin[1]).

5 g Racemat, in Aceton gelöst, wurden mit 15 g Brucin versetzt, wobei alles Brucin schon in der Kälte in Lösung ging. Beim Einengen des Acetons im gelinden Vakuum bei 20° kristallisierte zunächst das schwerer lösliche Brucinsalz aus vom Schmp. 267° (2 g), bei weiterem Einengen das leichter lösliche vom Schmp. 127° (2 g). Die restlichen Schmieren wurden nicht fest. Das hochschmelzende Brucinsalz lieferte bei der Verseifung mit konz. Salzsäure und Ausäthern eine Säure vom Schmp. 194° (1 g); das tiefschmelzende desgleichen eine Säure vom Schmp. 194° (1 g). Es war also das Ausgangsprodukt wiedergewonnen, da die qualitative Chlorprobe auch positiv verlief.

10. Versuch der Spaltung der racem-Dichlordimethylbernsteinsäure mit Strychnin.

10 g Racemat, in Aceton gelöst, wurden mit 16 g Strychnin versetzt, wobei sich wieder alles in der Kälte löste. Bei der Verdampfung des Acetons im gelinden Vakuum bei ca. 20° kristallisierte zuerst Strychninsalz vom Schmp. 285° (1,1 g) aus, bei weiterem Einengen Strychninsalz vom Schmp. 217° (6,4 g). Die qualitative Halogenprobe verlief in beiden Fällen positiv. Die 1. Fraktion lieferte bei der

[1]) C. 1911 (2); 1433.

Verseifung mit der nötigen Menge an konz. Salzsäure und folgendem Ausäthern 0,5 g Säure vom Schmp. 194°, die 2. Fraktion 4 g Säure vom Schmp. 194°. Die qualitativen Halogenproben waren positiv. Es war also das Ausgangsprodukt wiedergewonnen, ohne daß Spaltung in die optisch aktiven Komponenten eingetreten war.

11. Reaktion der racem-Dichlordimethylbernsteinsäure mit der Hälfte der theoretisch berechneten Menge an Cinchonin.

42 g Racemat, gelöst in ca. 250 ccm Aceton, wurden mit 70 g Cinchonin versetzt, wobei ein dicker Brei entstand, der abgenutscht wurde. Der Rückstand schmolz unter Zersetzung bei 177°, war also das Cinchoninsalz. Es war aber in wäßriger Lösung bei Gegenwart von überschüssiger verd. Salzsäure mit Wasserdampf nicht destillierbar, konnte also keine der optisch aktiven Antipoden enthalten. Die salzsaure Lösung wurde darauf ausgeäthert, wobei ein geringer, unlöslicher Rückstand blieb. Der Aetherrückstand war eine schleimige Masse, die beim Abnutschen kristallinisch erstarrte zum Dichlordimethylbernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 160° (20 g). Das Filtrat des abgenutschten Cinchoninsalzes war eine dicke, rotbraune Lösung, die sich teilweise ausäthern ließ. Die unlösliche Schmiere war aber nach Lösen in Aceton und Verdampfen desselben in Aether auch leicht löslich. Der ganze Aetherrückstand war ein dicker, tiefbrauner Brei, der bei der Wasserdampfdestillation weiße Nadeln vom Schmp. 64° (7 g) gab. Die Bestimmung der spec. Drehung ergab:

0,6979 g Substanz, gelöst in Aceton im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dccm-Meßrohr $a = +0{,}34^0$ entsprechend $[\alpha]_D = +4{,}80^0$.

12. Versuch zur Darstellung der Diacetyldimethylbernsteinsäure[1]).

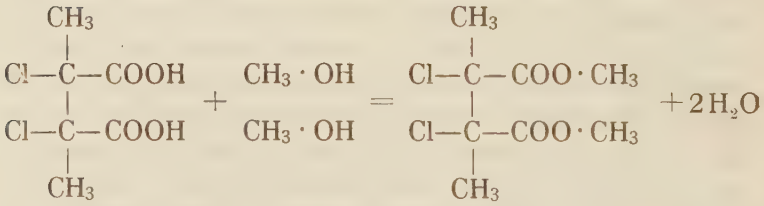
10 g Dichlordimethylbernsteinsäure wurden in Eisessig als Lösungsmittel nach Zusatz von 32 g (0,5 Mol) Kaliumacetat

[1]) B. 23; 1879 (1890).

im Bombenrohr 8 Stunden auf 160° C erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres fand starke Blasenentwicklung statt. Der Flascheninhalt wurde vom Rückstand abgenutscht und im Vakuum vom Eisessig befreit, wobei ein weißgelber Körper vom Schmp. ca. 101° auskristallisierte. Ein weiteres Einengen gab noch mehr von jenem Körper. Er betrug insgesamt 3,5 g. Die restlichen Mutterlaugen ergaben nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern ein braunrotes Oel, bei dessen Vakuumdestillation bei 37° Eisessig überging und im Kolben ein verkohlter Rückstand blieb.

Der erste Rückstand, von dem zunächst abgenutscht wurde, waren 7 g K Cl. Der erkaltete, feste Körper erwies sich nach Umkristallisieren als Pyrocinchonsäureanhydrid vom Schmp. 94°.

13. Darstellung des Dimethylesters[1]) der Dichlordimethylbernsteinsäure.



In eine Lösung von 10 g Säure in 20 g Methylalkohol wurde ½ % Salzsäuregas eingeleitet und das Ganze 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nachdem der Methylalkoholüberschuß im Vakuum in der Kälte größtenteils verdampft war, wurde nach dem Fällen mit Eiswasser ausgeäthert und der Aether von der Salzsäure durch wiederholtes Ausschütteln mit verd. Sodalösung befreit. Der Aetherrückstand war eine braunrote, sirupöse Masse, die auch nach wochenlangem Stehen und Reiben nicht erstarrte. Die zum Ausschütteln des Aethers benutzte Sodalösung ergab nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern noch etwas sirupösen Ester. Die Gesamtausbeute betrug 15 g Ester.

[1]) B. 43; 2027 (1910).

Ein anderer Versuch mit 3 g Salzsäuregas, der nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde, zeitigte das gleiche Ergebnis, nämlich 15 g sirupösen, nicht erstarrenden Ester.

14. Darstellung des Mentholesters[1]) der Dimethylfumarsäure.

10 g Dimethylfumarsäurechlorid (1 Mol) wurden zu 17,3 g Menthol (2 Mol), das in 8 g trockenem Pyridin (2 Mol) gelöst war, gesetzt. Zwecks Lösung des Pyridinchlorhydrates wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und zur Entfernung des überschüssigen Pyridins mit Salzsäure. Darauf wurde ausgeäthert und der Aetherauszug mit verd. Sodalösung gewaschen. Bei der Vakuumdestillation ging etwas Menthol über. Im Kolben blieb ein dicker Sirup, der beim Stehen auf Eis und Reiben erstarrte, aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder sirupös wurde (16 g). Im Vakuum ließ er sich nicht destillieren und spaltete bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Menthol ab.

15. Umlagerung der Pyrocinchonsäure in die Dimethylfumarsäure[2]).

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - COOH \\ \quad\quad\;\; \| \\ CH_3 - C - COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 - C - COOH \\ \quad\quad\;\; \| \\ HOOC - C - CH_3 \end{array}$$

40 g Pyrocinchonsäureanhydrid wurden, in der nötigen Menge Natronlauge gelöst, in einer Stahlbombe im elektrischen Heizmantel 44 Stunden auf 180° erhitzt. Durch rasches Abkühlen wurde die bei 180° herrschende Gleichgewichtslage zwischen den Na-Salzen der 3 stereomeren Säuren möglichst festgehalten. Der Bombeninhalt (= 320 ccm) wurde

---

[1]) B. 17; 2545 (1884).
B. 19; 3219 (1886).

[2]) Beilst. (II.) 781.
A. 304; 158.

dann mit der nötigen Menge an konz. Salzsäure eben angesäuert, der Niederschlag abgenutscht und durch Wasserdampfdestillation von nicht umgelagertem Pyrocinchonsäureanhydrid befreit. Aus dem wäßrigen Destillationsrückstand kristallisierte nach dem Einengen auf dem Wasserbad die Dimethylfumarsäure aus, die durch Kristallisation aus heißem Wasser gereinigt wurde. Das Filtrat des mit Wasserdampf übergegangenen Pyrocinchonsäureanhydrides gab nach dem Ausäthern noch etwas Anhydrid. Aus den restlichen Mutterlaugen der Dimethylfumarsäure kristallisierte die 3. Stereomere, die β-Methylitaconsäure, aus.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind:

1. 40 g Anhydrid, in neutraler Lösung 44 Stunden auf 180° erhitzt, lieferten:
   9 g Dimethylfumarsäure vom Schmp. 245°,
   31 g Anhydrid vom Schmp. 94°,
   0,2 g Itaconsäure vom Schmp. 151°.
2. 40 g Anhydrid, in schwach alkalischer Lösung 5 Tage erhitzt auf 195—200° C, lieferten:
   21,5 g Dimethylfumarsäure vom Schmp. 245°,
   9,5 g Anhydrid vom Schmp. 94°,
   1 g β-Methylitaconsäure vom Schmp. 151°.
3. 80 g Anhydrid in eben alkalischer Lösung 7 Tage auf 200° erhitzt, lieferten: keine Ausbeute.
   Der Bombeninhalt schäumte beim Ansäuern stark auf unter CO_2-Entwicklung.
4. 30 g Anhydrid, in neutraler Lösung unter Einschalten eines Stromregulators 5 Tage auf 190° erhitzt, lieferten:
   4 g Dimethylfumarsäure vom Schmp. 245°,
   25 g Anhydrid vom Schmp. 94°.
5. 40 g Anhydrid, in stärker alkalischer Lösung 5 Tage auf 172—185° erhitzt, lieferten:
   5 g Dimethylfumarsäure vom Schmp. 245°,
   32 g Anhydrid vom Schmp. 94°,
   1 g β-Methylitaconsäure vom Schmp. 151°.
6. 80 g Anhydrid, in neutraler Lösung 6 Tage erhitzt auf 190—185°, lieferten: keine Ausbeute.

7. 80 g Anhydrid, in eben alkalischer Lösung 7 Tage erhitzt auf 187—195°, lieferten:
   44 g Dimethylfumarsäure vom Schmp. 245°,
   22 g Anhydrid vom Schmp. 94°,
   6 g β-Methylitaconsäure vom Schmp. 151°.
8. 100 g Anhydrid in neutraler Lösung (500 ccm) 7 Tage erhitzt auf 180°, lieferten:
   23 g Dimethylfumarsäure vom Schmp. 245°,
   70 g Anhydrid vom Schmp. 94°.

Bei den letzten 5 Versuchen war stets ein Wasserstoff-Eisendraht-Widerstand als Stromregulator in den Stromkreis eingeschaltet, der die Temperatur konstant hielt.

16. Darstellung des Dimethylfumarsäurechlorids.

$$\begin{array}{l} CH_3-C-COOH \\ \quad\quad\| \\ HOOC-C-CH_3 \end{array} + 2\ PCl_5 = \begin{array}{l} CH_3-C-CO\cdot Cl \\ \quad\quad\| \\ Cl\cdot OC-C-CH_3 \end{array}$$

5 g gepulverte Säure wurden im Rundkolben mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr mit 15 g gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Schon bald darnach trat in der Kälte Reaktion ein unter Verflüssigung. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit absolutem Aether aufgenommen. Bei der Vakuumdestillation des Aetherrückstandes ging bei 25 mm erst das Phosphoroxychlorid über, dann 5 g Säurechlorid vom Siedep. $^{25\ mm}100°$.

Zur Prüfung, ob nicht etwa Umlagerung erfolgt war, wurde eine Probe mit Wasser in der Kälte allmählich verseift, wobei Dimethylfumarsäure vom Schmp. 245° erhalten wurde.

Weitere, gleich ausgeführte Versuche lieferten:
aus 15 g Säure und 45 g PCl_5 12 g Säurechlorid vom Siedep. $^{12\ mm}79°$;
aus 64 g Säure und 220 g PCl_5 55 g Säurechlorid vom Siedep. $^{12\ mm}79°$.

Bei allen Versuchen blieb im Kolben noch etwas Rückstand, der bei 23 mm bei 129—130° sublimierte. Es war

Pyrocinchonsäureanhydrid vom Schmp. 94°. Daraus geht hervor, daß die Dimethylfumarsäurechloriddarstellung stets mit einer geringen Umlagerung in das stereomere Pyrocinchonsäureanhydrid verbunden ist.

17. Versuch zur Darstellung des Dimethylmaleïnsäurechlorides über das Thioanhydrid analog dem Phtalylchlorid[1]).

9 g Pyrocinchonsäureanhydrid wurden mit 20 g Natriumsulfid innig verrieben, wobei sofort Verflüssigung eintrat unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Nach Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser und Filtrieren wurde noch unter dauerndem Schütteln verd. überschüssige Salzsäure zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der 3-mal mit verd. Sodalösung verrieben wurde zur Entfernung noch unzersetzten Anhydrids. Es blieb ein kleiner grauer Rückstand vom Schmp. 110—112° C. Die Mischprobe schmolz bei 100°. Es war also Ausgangsprodukt wiedergewonnen und kein Thioanhydrid gebildet worden.

18. Messung der Dichteänderung von Dimethylfumarsäurechlorid beim Erhitzen.

2 g Säurechlorid wurden eingeschmolzen im evakuierten Pyknometer, im Anilinbad auf 180° erhitzt. Es trat allmählich Zersetzung ein unter Abscheidung schwarzer Flocken, wobei der Meniskus in der Pyknometerkapillare auch langsam sank. Nach 4-stündigem Erhitzen blieb er konstant. Es war aber alles in eine schwarze Masse übergegangen. Der herausgeschmolzene Pyknometerinhalt war eine klebrige, harzige Masse. Beim Ausäthern hinterblieb ein dunkelbrauner Rückstand. Er wurde abgenutscht und schwärzte sich beim Erhitzen bei 105—110° C unter Zusammenballen. Der Aetherrückstand des ersten Auszuges war eine braune Lösung, die bei der Vakuumdestillation hellbraune Tafeln ausschied vom Schmp. 87°. Es hatte also scheinbar schon

[1]) A. Langenohl, Dissertation Münster

Umlagerung stattgefunden. Der gleiche Versuch wurde wiederholt, nur diesmal im Xylolbad bei 130°, um die Zersetzung nach Möglichkeit auszuschalten. Nach 7-stündigem Erhitzen sank der Meniskus wieder deutlich. Die Vakuumdestillation ergab 2,5 g vom Siedep. $_{25\,mm}$ 68—69°. Der im Kolben bleibende, gelbe Rückstand wurde mit Wasser verseift und mit Wasserdampf destilliert, wobei der übergehende Wasserdampf deutlich sauer reagierte. Er wurde alkalisch gemacht und der Rückstand hatte nach dem Eindampfen den Schmp. 242°.

Die zur Kontrolle ausgeführte Wasserdampfdestillation von 2 Tropfen verseiftem Dimethylfumarsäurechlorid ergab aber auch ein saures Filtrat, das beim Alkalischmachen ebenfalls einen Rückstand vom Schmp. 242° lieferte.

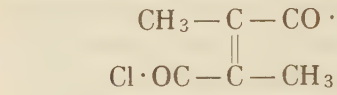
Das erhaltene Produkt vom Siedep. $_{25\,mm}$ 68—69° wurde nun tropfenweise in 1 Liter wasserfreiem Benzol gelöst und mit frisch destilliertem Anilin gefällt, das ausgefallene Anilinchlorhydrat abgenutscht und der Anilinüberschuß entfernt mit Salzsäure. Der Salzsäureüberschuß wurde beseitigt durch Schütteln mit Wasser und die Benzollösung darauf nach dem Trocknen mit Chlorcalcium auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Verdampfungsrückstand war ein braunes Oel, das mit Salzsäure wieder Fällung gab, obgleich alles Anilin vorher entfernt war mit einem Ueberschuß an Salzsäure. Daher wurde nochmals in Benzol gelöst und der Versuch wiederholt, was wieder einen dunkelbraunen Rückstand gab, der aber auch nicht erstarrte.

Die Schmp. der mit Salzsäure gefällten Niederschläge waren 212° und 120° für das zum zweitenmal gefällte Anilinchlorhydrat. Das Anilin war also mit dem Anilinchlorhydrat ausgefallen. Beide wurden getrennt durch Verreiben mit Wasser, worin das Chlorhydrat leicht löslich ist. Die Schmp. der so erhaltenen Anilide waren 267° und 265°. Eine Mischprobe schmolz bei 266°.

Zur Kontrolle wurde reines Dimethylfumarsäureanilid hergestellt aus reinem Dimethylfumarsäurechlorid, das aber auch bei 264° schmolz. Es war also durch bloßes Erhitzen

keine meßbare Umlagerung in die stereomere malenoïde Form eingetreten.

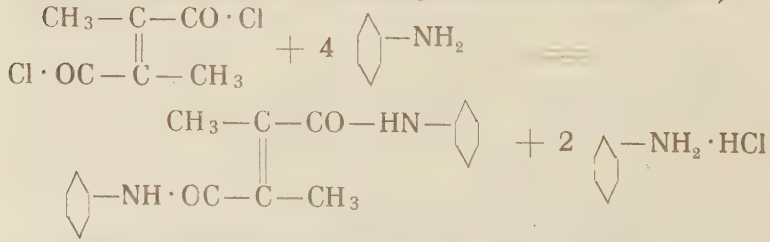
19. Umlagerung von Dimethylfumarsäurechlorid mit nach Gattermann frisch hergestelltem Aluminiumchlorid[1]).



11,1 g Aluminiumchlorid wurden mit 15 g Dimethylfumarsäurechlorid übergossen und 8 Stunden am Rückflußkühler, mit Chlorcalciumrohr, im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Ganze vorsichtig in Eiswasser eingetragen, wobei nach längerem Digerieren die gelb-braune Farbe allmählich verschwand. Das abgeschiedene, schwach gelblich gefärbte Oel wurde in niedrig siedendem Petroläther aufgenommen, der dann nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter auf dem Wasserbad konzentriert wurde, wobei eine geringe Chlorwasserstoffentwicklung einsetzte. Beim Rektifizieren im Vakuum ging das Dimethylmaleïnsäurechlorid über als stark stechend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 99^0 (13,5 g). (Siedep. des Dimethylfumarsäurechlorids $\overset{12\ mm}{79^0}$.)

Zur Kontrolle wurde $^1/_2$ g mit Wasser verseift. Der Rückstand des Aetherauszuges ergab sofort reines Pyrocinchonsäureanhydrid vom Schmp. 94^0.

20. Darstellung des Dimethylfumarsäureanilides[1]).



0,181 g Dimethylfumarsäurechlorid, in 5 ccm trockenem Benzol gelöst, wurden versetzt mit 50 ccm einer Lösung

[1]) A. 392, 245.

von 3,7240 g Anilin in 500 ccm Benzol, wobei augenblicklich Fällung eintrat. Der Niederschlag wurde im gewogenen Goochtiegel abgenutscht und im trockenen Luftstrom getrocknet, d. h. der Tiegel wurde mit Chlorcalciumrohr versehen und an die Saugpumpe angeschlossen. Auf diese Weise wurde das Gewicht der Summe aus Anilid und Chlorhydrat ermittelt zu:

Goochtiegel voll	14,6585
leer	14,2110
Anilid + Chlorhydrat	0,4475 g

Darauf wurde das Anilinchlorhydrat mit kaltem Wasser herausgewaschen, das Anilid bei 120° getrocknet und wieder gewogen. Aus der Differenz ergibt sich das Gewicht des Chlorhydrats.

Goochtiegel voll	14,6585
leer	14,4026
Anilinchlorhydrat	0,2559 g

Der Rest Benzollösung wurde weiter auf Anilid verarbeitet, mit Salzsäure gefällt, die Benzollösung abgedampft und das gesamte Anilid aus Alkohol umkristallisiert.

Die Gesamtausbeute an Anilid vom Schmp. 264° betrug 0,24 g (98,7 %).

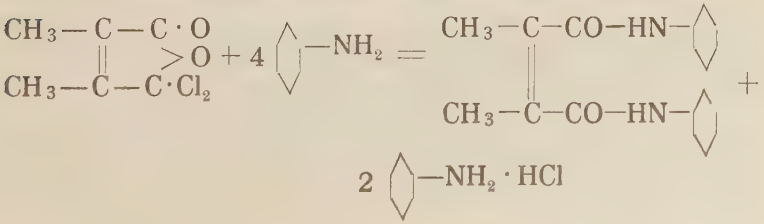
Der gleiche Versuch wurde in n/5-Lösung ausgeführt, was zu dem gleichen Ergebnis führte.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1352 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 18° und 756 mm entsprechend 9,57 % N.

II. 0,1229 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 18° und 756 mm entsprechend 9,7 % N.

21. Darstellung des Dimethylmaleïnsäureanilides.



0,181 g Dimethylmaleïnsäurechlorid, in 5 ccm trockenem Benzol gelöst, wurden ebenfalls mit 50 ccm einer Lösung von 3,7240 g Anilin in 500 ccm Benzol versetzt, so daß eine n/50 Lösung entstand. Erst nach 16 Stunden 20' trat die erste Trübung ein, Fällung noch nicht nach 3 Wochen. Bei dem gleichen Versuch in n/5 Lösung trat erste Trübung ein nach 25'. Die Fällung war erst beendet nach ca. 10 Stunden. Das Anilid wurde in gleicher Weise gewonnen und bestimmt, wie bei dem fumaroïden Anilid bereits beschrieben wurde.

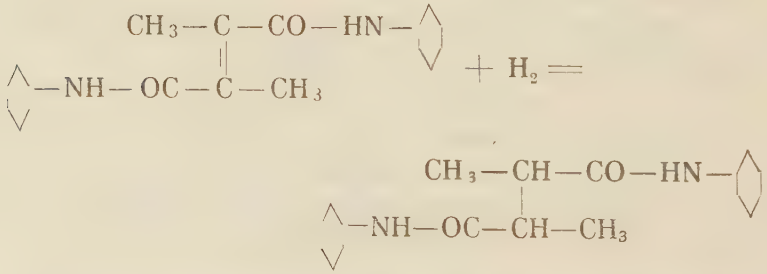
Die Gesamtausbeute war wieder 0,24 g an malenoïdem Anilid vom Schmp. 166°.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1222 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 18° und 756 mm entsprechend 9,6 % N.

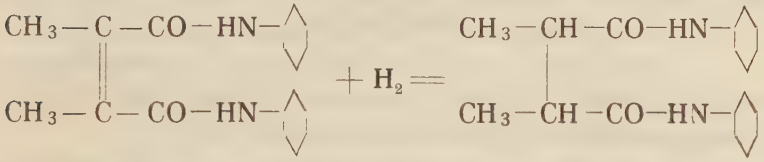
II. 0,1024 g Substanz gaben 7,4 ccm N bei 18° und 756 mm entsprechend 9,6 % N.

22. Katalytische Hydrierung des fumaroïden Anilides mit Nickeltierkohle als Katalysator.



1,45 g fumaroïdes Anilid wurden in Methylalkohol gelöst und mit 1,8 g frisch dargestelltem Nickeltierkohlekatalysator in der Schüttelbirne mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff zu hydrieren versucht. Aber selbst nach Zugabe von 2 ccm Wasser wurde nach 24 Stunden kein Wasserstoff absorbiert, sondern das Ausgangsprodukt wiedergewonnen.

23. Katalytische Hydrierung das malenoïden Anilides mit Nickeltierkohle als Katalysator.



1,45 g malenoïdes Anilid wurden in gleicher Weise hydriert wie das fumaroïde. Nach 24 Stunden war ebenfalls noch kein Wasserstoff absorbiert, sondern das Ausgangsprodukt wurde wiedergewonnen.

24. Katalytische Hydrierung des fumaroïden Anilides mit Palladiumtierkohle als Katalysator.

1,45 g Anilid wurden in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 0,7 g Katalysator wie bereits mehrfach beschrieben hydriert. Nach 24 Stunden war noch kein Wasserstoff absorbiert. Das Ausgangsprodukt wurde wiedererhalten.

25. Katalytische Hydrierung des malenoïden Anilides mit Palladiumtierkohle als Katalysator.

Der Versuch wurde mit 1,45 g Anilid und 0,7 g Katalysator ausgeführt wie beim fumaroïden und ergab das gleiche Ergebnis, nämlich Ausgangsprodukt.

26. Katalytische Hydrierung des fumaroïden Anilides mit nach Willstätter frisch hergestelltem Platinmohr als Katalysator.

1,45 g Anilid wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0,4 g Platinmohr versetzt und wie üblich hydriert. Nach 24 Stunden war noch kein Wasserstoff aufgenommen. Es wurde das Ausgangsprodukt wiedergewonnen.

27. Katalytische Hydrierung des malenoïden Anilides mit nach Willstätter frisch hergestelltem Platinmohr als Katalysator.

Der Versuch wurde wie beim fumaroïden Anilid ausgeführt und lieferte das gleiche Ergebnis.

28. Katalytische Hydrierung des fumaroïden Anilides mit nach Adams frisch hergestelltem Platinoxyd als Katalysator.

1,45 g Anilid wurden in frisch über Kalk destilliertem Eisessig gelöst, mit 0,5 g Platinoxyd versetzt und hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug in der:

0'	0 ccm H_2;	5'	30 ccm H_2;	10'	10 ccm H_2;
15'	10 ccm H_2;	20'	8 ccm H_2;	25'	7 ccm H_2;
30'	4 ccm H_2;	35'	2 ccm H_2;	40'	0 ccm H_2;
45'	0 ccm H_2;	50'	0 ccm H_2.		

Nach 10 Stunden war noch kein Wasserstoff mehr absorbiert. Die Feststellung, wieviel Wasserstoff 0,5 g Pt 0_2 aufnehmen, ergab 71 ccm in 35'. Die Substanz war dem nach nicht hydriert worden.

29. Katalytische Hydrierung des malenoïden Anilides mit nach Adams frisch hergestelltem Platinoxyd als Katalysator.

1,45 g Anilid wurden ebenfalls in frisch über Kalk destilliertem Eisessig gelöst, mit 0,5 g Platinoxyd versetzt und hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war in der:

0'	0 ccm H_2;	5'	25 ccm H_2;	10'	20 ccm H_2;
15'	11 ccm H_2;	20'	10 ccm H_2;	25'	5 ccm H_2;
30'	3 ccm H_2;	35'	0 ccm H_2;	40'	0 ccm H_2;
45'	0 ccm H_2;	50'	0 ccm H_2.		

Nach 8 Stunden war noch nicht mehr aufgenommen. Das Platinoxyd selbst nahm in 30' 72 ccm H_2 auf, was ein gleich angesetzter Kontrollversuch zeigte ohne das Anilid. Es hatte also auch hier keine Hydrierung stattgefunden.

30. Hydrierung des fumaroïden Anilides mit metallischem Natrium und Alkohol.

2 g Anilid wurden in einem Ueberschuß von Alkohol gelöst, auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und durch den Kühler allmählich versetzt mit 3 g Natrium. Nach Verdampfen der Hauptmenge Alkohol im gelinden Vakuum wurde nach

Zusatz von Wasser der Rest Alkohol auch verdampft, wobei sich ein Körper vom Schmp. 264° abschied, der abgenutscht wurde, d.h. das Ausgangsprodukt war wiedererhalten.

31. Hydrierung des malenoïden Anilides mit metallischem Natrium und Alkokol.

Der Versuch wurde ausgeführt wie beim fumaroïden Anilid und lieferte das gleiche Ergebnis.

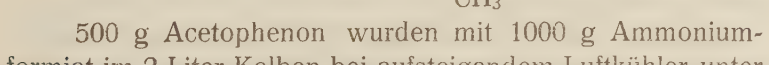
32. Hydrierung des fumaroïden Anilides mit Zinkstaub und Eisessig.

2 g Anilid wurden in Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt und heiß mit 6 g Zinkstaub allmählich versetzt. Das ausgefällte Zinkacetat wurde mit 40 ccm Wasser wieder in Lösung gebracht, wobei aber etwas Substanz ausfiel, die durch Zusatz von Eisessig sich löste. Es wurde vom Zinkstaub abgenutscht, der Eisessig größtenteils im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand war eine braune Lösung mit Niederschlag, der nach dem Abnutschen und Trocknen auf dem Wasserbad als das Ausgangsprodukt vom Schmp. 264° identifiziert wurde. Der größte Teil aber blieb im Eisessig gelöst, der daher nochmals im Vakuum gänzlich entfernt wurde, wobei der Rest Anilid wiedergewonnen wurde.

33. Hydrierung des malenoïden Anilides mit Zinkstaub und Eisessig.

Es wurde genau so wie beim fumaroïden Anilid ausgeführt und ergab 2 g Ausgangsprodukt vom Schmp. 166° wieder.

34. Darstellung von α-Phenyläthylamin nach Wallach[1]).



500 g Acetophenon wurden mit 1000 g Ammoniumformiat im 2-Liter-Kolben bei aufsteigendem Luftkühler unter

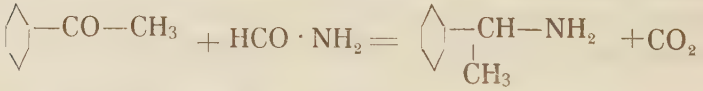
[1]) A. 343; 61.

kräftigem Rühren mit einem Rührer $6^1/_2$ Stunden auf ca. 155^0 erhitzt. Es wurde gerührt zur Erhöhung der Ausbeute. Nach Erkalten wurde die obere Schicht, welche die Formylverbindung enthielt, abgehebert und ihr Rest gewonnen durch Ausäthern der unteren, den Rest des Formiates enthaltenden Schicht. Der Aetherrückstand wurde im Vakuum von noch unverändertem Acetophenon getrennt und die hinterbleibende Formylverbindung durch Erhitzen mit dem gleichen Volumen an konz. Salzsäure am Rückflußkühler während 6 Stunden verseift. Nach Alkalischmachen wurde das abgeschiedene Amin ausgeäthert und der Aether mit festem Aetzkali getrocknet. Der Aetherrückstand war 55 g Amin vom Siedep. $^{30\ mm}95^0$. 430 g unverändertes Acetophenon waren wiedergewonnen. Das Rühren hatte also die Ausbeute nicht erhöht.

Ohne Rühren wurde die gleiche Ausbeute erhalten.

Ein Versuch, das Ammoniumformiat unter Rühren durch einen seitlichen Tubus allmählich einzutragen, lieferte aus 500 g Acetophenon nur 35 g Amin und 480 g Acetophenon zurück.

35. Darstellung von α-Phenyläthylamin durch Kondensation von Acetophenon mit Formamid.



Zunächst mußte Formamid dargestellt werden aus Ameisensäureäthylester.

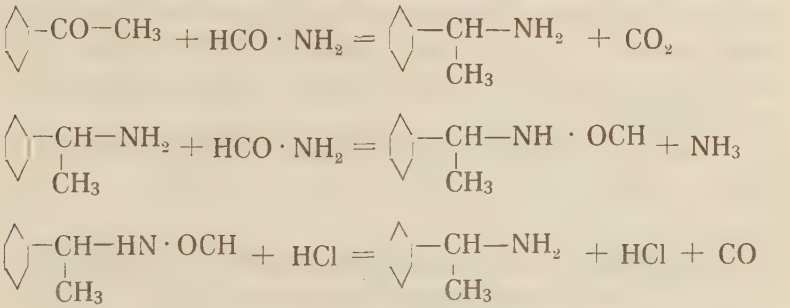
Beim ersten Versuch wurden die Komponenten in molekularen Mengen angewandt.

200 g Acetophenon wurden mit 78 g Formamid am Luftkühler mit vorgeschaltetem, tarierten Natronkalkturm im Oelbad erhitzt. Die Reaktion begann bei 120^0, was Zunahme des Natronkalkturmes und Bildung von Ammoniumcarbonat im Luftkühler bewiesen. Es wurde 192 Stunden erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich (72 g). Die Temperatur mußte allmählich gesteigert werden bis zu 190^0, damit der Kolbeninhalt dauernd im Sieden blieb. Der Kolbeninhalt

wurde direkt mit dem gleichen Volumen an konz. Salzsäure 7 Stunden gekocht zwecks Verseifung der Formylverbindung, darauf stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Rückstand des mit festem Aetzkali getrockneten Aetherauszuges gab bei der Vakuumdestillation 89 g Amin vom Siedep. 84^0. Im Vakuumkolben blieb etwas braunes, verharztes Produkt. Die Menge des zurückgewonnen Acetophenons betrug 70 g.

Bei einem andern Versuch, der wie der erste ausgeführt wurde, nur in 120 g Eisessig (= 1 Mol) als Lösungsmittel, wurden nur 42 g CO_2 gemessen und nur $6^1/_2$ g dickes Oel vom Siedep. 180^0 gewonnen neben 130 g unverändertem Acetophenon. Im Vakuumkolben blieb ein harziger Rückstand.

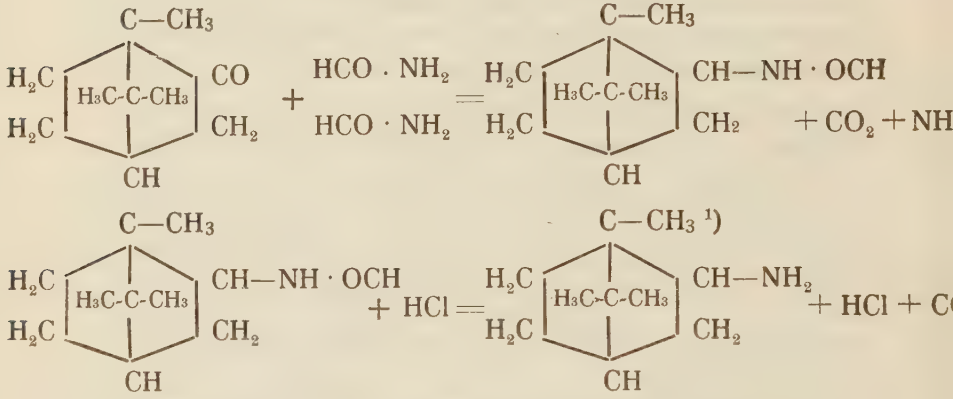
Erst die 3. Methode führte zum Ziel. Es wurden nämlich statt 1 Mol diesmal 2 Mol Formamid genommen auf 1 Mol Acetophenon.



Der Versuch wurde sonst genau so wie der erste ausgeführt. Aus 200 g Acetophenon und 150,5 g Formamid wurden auf diese Weise erhalten 165 g Amin vom Siedep. 84^0 (87 %). Im Vakuumkolben blieb aber ebenfalls ein kleiner harziger Rückstand.

Die Ausbeute wurde durch wiederholt ausgeführte Versuche bestätigt. So lieferten 200 g Acetophenon 165 g Amin vom Siedep. 79^0 und 100 g Acetophenon 86 g Amin vom Siedep. 79^0.

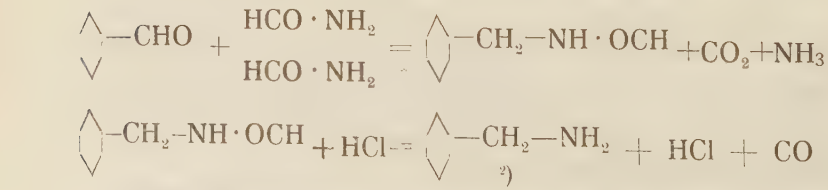
36. Darstellung von Bornylamin durch Kondensation von Campher mit Formamid.



100 g Campher und 58,6 g Formamid wurden am Luftkühler mit vorgeschaltetem, tarierten Natronkalkturm 192 Stunden auf 185—200° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah genau so wie beim α-Phenyläthylamin. Es wurden 70 g stark nach Schweiß riechendes Amin gewonnen vom Schmp. 152° und Siedep. 199° (70 %). Ein Teil des Reaktionsproduktes war verharzt.

Ein gleicher Versuch, in Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt, verharzte vollkommen.

37. Darstellung von Benzylamin durch Kondensation von Benzaldehyd mit Formamid.

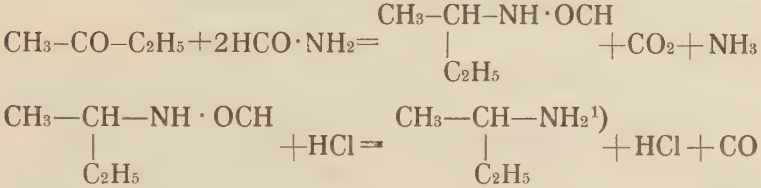


100 g Benzaldehyd wurden mit 94 g Formamid erhitzt wie bei den vorhergehenden Kondensationsreaktionen und ebenso aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 75 g Benzylamin

[1]) Beilst. XII; 45.
[2]) Beilst. XII; 1013.

vom Siedep. $\overset{12\ mm}{83^0}$. Etwas war verharzt und etwas sek. Amin (Heringslakegeruch) entstanden (75%).

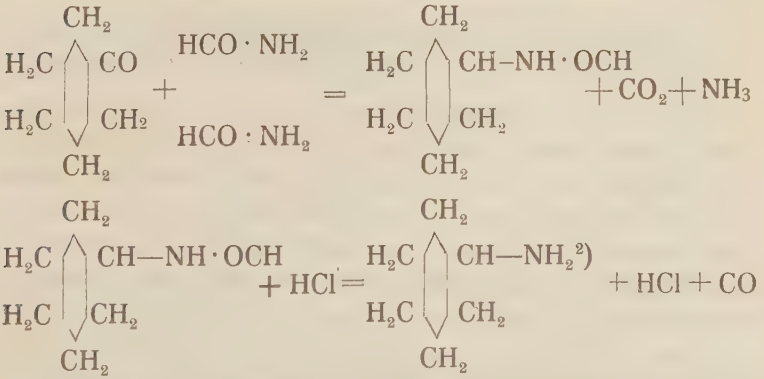
38. Darstellung von Butylamin durch Kondensation von Methyl-Aethylketon mit Formamid.



Zu Formamid (135 g) wurden bei 130° langsam 100 g Keton zugetropft. Die Temperatur wurde allmählich gesteigert bis auf 170°, wo erst die eigentliche Reaktion einsetzte. Die Erhitzungsdauer war 180 Stunden. Die Aufarbeitung geschah wie bereits mehrfach erwähnt wurde.

Die Ausbeute war 72 g Butylamin vom Siedep. 64—65° (72%). Ein Teil war wieder verharzt.

39. Darstellung von Cyklohexylamin durch Kondensation von Cyklohexanon mit Formamid.

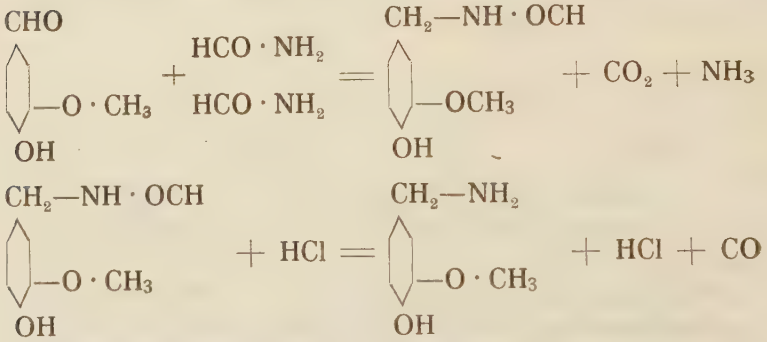


100 g Cyklohexanon wurden, wie üblich, mit 65 g Formamid kondensiert, wobei sehr viel verharzte. Es wurden

[1]) Beilst. VI; 161.
[2]) Beilst. XII; 5.

nur 15 g Amin vom Siedep. $\overset{15\ mm}{50^0}$ gewonnen, daneben viel schmieriges Oel, das nicht überging bei der Vakuumdestillation (15 %).

40. Darstellung von Vanillylamin durch Kondensation von Vanillin mit Formamid.



10 g Vanillin wurden mit 6 g Formamid kondensiert, wobei wohl die richtige CO_2-Menge im Natronkalkturm gemessen wurde, aber alles quantitativ verharzte.

Genau so verliefen die Kondensationsversuche mit Zimtaldehyd und Salicylaldehyd.

41. Spaltung des racem-α-Phenyläthylamins mit d-Weinsäure[1]) in die optisch aktiven Komponenten.

Die Lösung von 54 g Racemat und 66,6 g d-Weinsäure in 270 ccm Wasser wurde zu einer Lösung von 54 g Racemat in 270 ccm H_2O, die mit konz. Salpetersäure gerade neutralisiert war, gegossen und nach dem gründlichen Durchmischen zur Kristallisation hingestellt. Nach ca. 3—4 Wochen war in großen Tafeln das (—)α-Phenyläthylamin-α-Tartrat auskristallisiert. Die Kristalle wurden sorgfältig herausgefischt und von den Mutterlaugen durch Abpressen auf Filtrierpapier befreit, als das Nitrat an den Rändern des Kristallisationsgefäßes auszukristallisieren begann. Das (+)-Tartrat wurde dann stark alkalisch gemacht und das abgeschiedene (—)Amin

[1]) B. 29; 2314.

durch Ausäthern und Vakuumdestillation nach dem Trocknen des Aetherauszuges mit festem Aetzkali gewonnen.

Aus 42 g d-weinsaurem Salz wurden erhalten 18½ g (—)-Amin vom Siedep. 84^0. (12 mm)

Die Bestimmung der spec. Drehung im Mikrorohr ergab für das Amin:

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = -41{,}9^0.$$

Ein mit gleichen Mengen Racemat wiederholter Versuch hatte das gleiche Ergebnis.

Eisessig statt Salpetersäure zu nehmen, um die (+)-Form als Acetat zu binden, erwies sich als ungeeignet, da das Acetat sehr bald die ganze Lösung pilzartig überwucherte. Die Mutterlaugen des weinsauren Salzes wurden dann durch Alkalischmachen, Ausäthern des befreiten, angespaltenen Amines und Vakuumdestillation des Rückstandes des trockenen Aetherauszuges auf das angespaltene Amin hin verarbeitet, was 80 g angespaltenes Amin gab vom Siedep. 84^0. (12 mm)

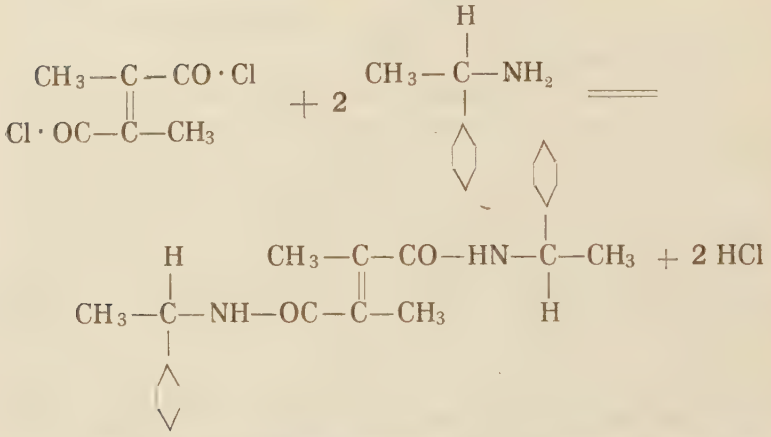
42. Spaltung des teilweise gespaltenen α-Phenyläthylamines mit l-Apfelsäure[1]).

60 g teilweise gespaltenes Amin wurden zu 66,5 g Apfelsäure, gelöst in 250 g Wasser, gegeben, wobei die Kristallisation des apfelsauren Salzes bereits in der Hitze begann. Das (+)α-Phenyläthylamin-l-malat wurde abgenutscht und gereinigt durch 4-maliges Umkristallisieren aus siedendem Wasser. Die Mutterlaugen gaben noch etwas apfelsaures Salz bei weiterer Kristallisation. Aus dem apfelsauren Salz wurde das (+)-Amin dann wieder gewonnen durch Alkalischmachen, Ausäthern und Vakuumdestillation des Rückstandes des trockenen Aetherauszuges. 45 g apfelsaures Salz lieferten 18,5 g (+)-Amin vom Siedep. 84^0. (12 mm) Die im Mikrorohr vorgenommene Bestimmung der Drehung des (+)-Amins ergab: $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = +40{,}3^0$. Das Filtrat des apfelsauren Salzes wurde durch Alkalischmachen, Ausäthern und

[1]) J. pr. [2]; 72, 310.

Vakuumdestillation des trockenen Aetherauszuges wieder auf das teilweise gespaltene Amin verarbeitet, was 35 g teilweise gespaltenes α-Phenyläthylamin gab.

43. Darstellung des Dimethylfumarsäurephenäthylamides[1]).



2 g (—)-Amin (2 Mol) wurden in 1 g Natriumcarbonatlösung gelöst und tropfenweise mit 1,5 g fumaroïdem Säurechlorid (1 Mol) versetzt in einer Stöpselflasche unter kräftigem Schütteln und Eiskühlung. Es trat sofort unter Erwärmen Reaktion ein. Das Amid wurde abgenutscht, mit eiskaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug nur 1,07 g fumaroïdes Amid (statt 2,7 g) vom Schmp. 185°. Ein besseres Ergebnis wurde mit einer anderen Versuchsanordnung erzielt.

Eine Lösung von 1 g (—)-Amin in über Aetzkali getrocknetem Pyridin wurde unter Eiskühlung allmählich mit 0,7 g Säurechlorid versetzt, wobei sofort unter Erwärmen Reaktion eintrat. Das Ganze wurde in verd. Schwefelsäure gegossen, das Amid abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert, was ergab: 1,6 g fumaroïdes Säureamid als kleine Tafeln vom Schmp. 185°.

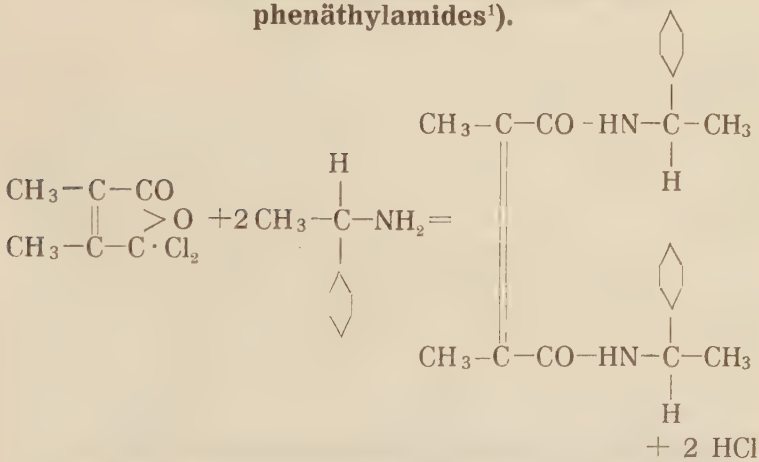
[1]) Houben-Weyl (III); 636; 736.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,0953 g Substanz gaben 6,8 ccm N bei 20° und 760 mm entsprechend 8,04 % N.

II. 0,1023 g Substanz gaben 7,1 ccm N bei 20° und 760 mm entsprechend 8,1 % N.

44. Darstellung des Dimethylmaleïnsäure-phenäthylamides[1]).



6,5 g (—)α-Phenyläthylamin wurden in über Aetzkalk getrocknetem Pyridin gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit 4 g malenoïdem Säurechlorid versetzt. Es trat aber in der Kälte keine merkliche Reaktion ein, weshalb noch 4 Stunden im Wasserbad am Rückflußkühler mit Chlorcalciumrohr erhitzt wurde. Das Ganze wurde wieder in eiskalte verd. Schwefelsäure gegossen, das Amid abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert, was ergab: 13,1 g malenoïdes Säureamid in langen Nadeln vom Schmp. 211°, das im Gegensatz zum fumaroïden in Methylalkohol sehr schwer löslich ist.

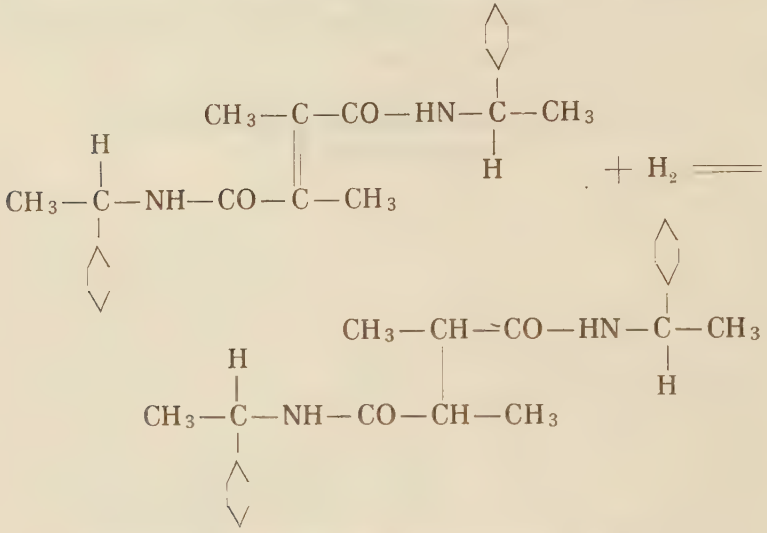
Stickstoffbestimmung:

I. 0,1002 g Substanz gaben 7,0 ccm N bei 20° und 760 mm entsprechend 8,1 % N.

II. 0,1027 g Substanz gaben 7,2 ccm N bei 20° und 760 mm entsprechend 8,1 % N, d.h. beide Cl-Atome sind durch N ersetzt worden.

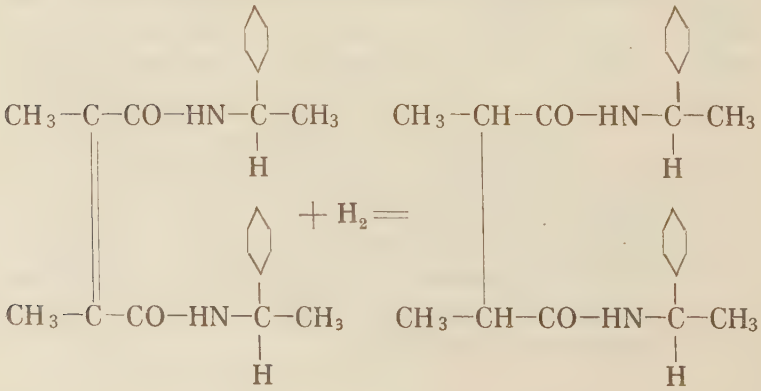
[1]) Houben-Weyl, (III); 636; 736.

45. Katalytische Hydrierungen des fumaroïden und malenoïden Säureamides.



Sämtliche Hydrierungen wurden mit jeweils 1,75 g Substanz genau so ausgeführt, wie es wiederholt bei den entsprechenden stereomeren Säureaniliden in Versuch 22 bis 29 beschrieben wurde, und lieferten alle das Ausgangsprodukt zurück. Es wurden nur statt Lösungen in Methylalkohol Suspensionen darin benutzt.

46. Hydrierung des fumaroïden und malenoïden Säureamides mit Zinkstaub und Eisessig.



Jene Hydrierungen wurden auch genau so ausgeführt wie bei den entsprechenden stereomeren Säureaniliden und lieferten auch das Ausgangsprodukt zurück.

47. Hydrierung des fumaroïden Säureamides mit Natrium und Methylalkohol.

1,75 g Amid wurden in 350 ccm kochendem Methylalkohol gelöst und allmählich durch den Rückflußkühler mit 3 g Natrium (= 4-fache Menge) versetzt. Der Methylalkohol wurde im Vakuum eingeengt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel aber nichts aus. Nach Verdampfen des restlichen Methylalkohols bei 30° Badtemperatur wurde ausgeäthert. Der Aetherrückstand erwies sich als das abgespaltene (—)α-Phenyläthylamin. Das Filtrat des Aetherauszuges wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure ca. 12-mal ausgeäthert. Der Aetherrückstand war Pyrocinchonsäureanhydrid vom Schmp. 94°.

48. Hydrierung des malenoïden Säureamides mit Natrium und Methylalkohol.

1,75 g Amid wurden in gleicher Weise hydriert wie das fumaroïde Amid, wobei wiederum (—)α-Phenyläthylamin und Pyrocinchonsäureanhydrid herauskamen.

49. Bestimmung der spec. Drehung des fumaroïden Säureamides in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen.

a) in 2%iger Pyridinlösung:
0,5004 g Substanz, gelöst in Pyridin im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -4{,}8°$ entsprechend $[\alpha]_D = -120°$.

b) in 1%iger Pyridinlösung:
0,2513 g Substanz, gelöst in Pyridin im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -2{,}37°$ entsprechend $[\alpha]_D = -119°$.

c) in 2%iger Eisessiglösung:
0,4368 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -2{,}75^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -78{,}5$.

d) in 1%iger Eisessiglösung:
0,2508 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -1{,}68^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -78{,}3^0$.

e) in 2%iger Chloroformlösung:
0,4735 g Substanz, gelöst in Chloroform im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -2{,}71^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -78^0$.

f) in 1%iger Chloroformlösung:
0,2512 g Substanz, gelöst in Chloroform im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -1{,}56^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -78^0$.

Bestimmungsversuche in Aceton und Alkohol gingen nicht wegen Unlöslichkeit des Amides in diesen Lösungsmitteln.

50. Bestimmung der spec. Drehung des malenoïden Säureamides in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen.

a) in 2%iger Pyridinlösung:
0,5019 g Substanz, gelöst in Pyridin im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -3{,}8^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -95^0$.

b) in 1%iger Pyridinlösung:
0,2546 g Substanz, gelöst in Pyridin im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -1{,}95^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -95^0$.

c) in 2%iger Eisessiglösung:
0,5005 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -4{,}57^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -114{,}2^0$.

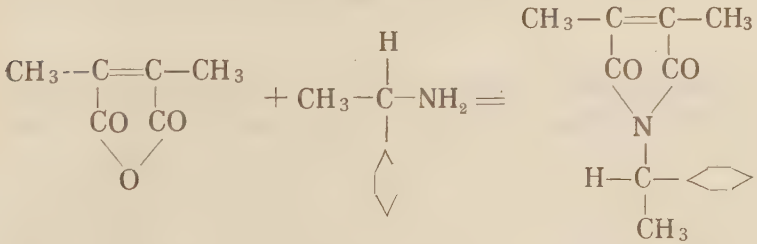
d) in 1%iger Eisessiglösung:
0,2514 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -2{,}39^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -114{,}4^0$.

e) in 2%iger Chloroformlösung:
0,5012 g Substanz, gelöst in Chloroform im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -2{,}59^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -65{,}9^0$.

f) in 1%iger Chloroformlösung:
0,2515 g Substanz, gelöst in Chloroform im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -1{,}33^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -65{,}5^0$.

Bestimmungsversuche in Aceton und Alkohol waren ebenfalls nicht durchführbar wegen der Unlöslichkeit des malenoïden Säureamides in diesen Lösungsmitteln.

51. Darstellung des Pyrocinchonsäurephenäthylimides.



2 g Pyrocinchonsäureanhydrid wurden mit 1,9 g (—)α-Phenyläthylamin 5 Stunden auf 130° erhitzt unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft. Das Reaktionsprodukt war eine braune gelatinöse Masse, die bei der Vakuumdestillation überging ebenfalls wieder als gelatinöse Masse vom Siedep. $\overset{12\text{ mm}}{175^0}$ (2,5 g).

Eine andere Versuchsanordnung erwies sich als weniger brauchbar. 2 g Pyrocinchonsäureanhydrid wurden mit 1,9 g (—)α-Phenyläthylamin 4 Stunden auf 160° erhitzt. Die Reaktion trat aber erst richtig ein bei 165° unter starker

Ammoniakentwicklung. Die Vakuumdestillation des gelatinösen Rückstandes lieferte wieder einen gelatinösen Körper vom Siedep. 175^0, aber nur 0,5 g.
12 mm

Stickstoffbestimmung:

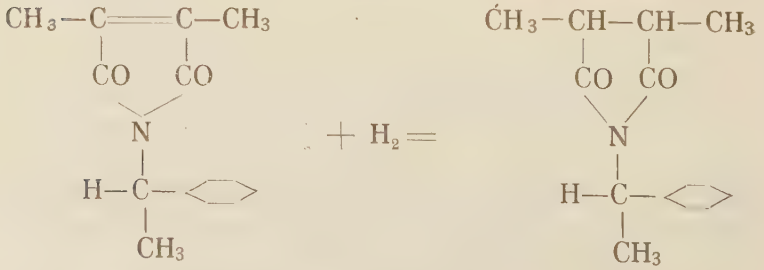
I. 0,1110 g Substanz gaben 5,5 ccm N bei 18^0 und 765 mm entsprechend 5,9 % N.
II. 0,1203 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 18^0 und 765 mm entsprechend 6,0 % N.

Bestimmung der spec. Drehung:

a) in 2%iger Pyridinlösung:
0,4985 g Substanz, gelöst in Pyridin im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -1{,}66^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -41{,}6^0$.

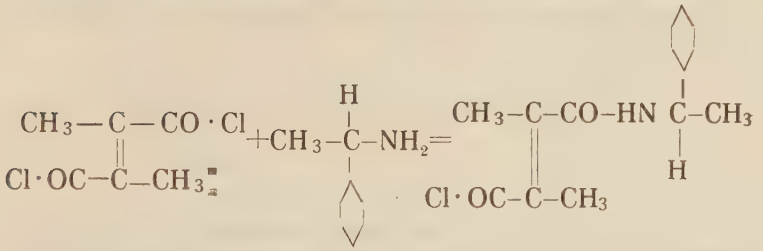
b) in 1%iger Pyridinlösung:
0,2679 g Substanz, gelöst in Pyridin im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 2-dcm-Meßrohr $a = -0{,}87^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -41{,}6^0$.

52. Katalytische Hydrierung des Pyrocinchonsäurephenyläthylimides und dessen Hydrierung mit Natrium und Alkohol und mit Zinkstaub und Eisessig.



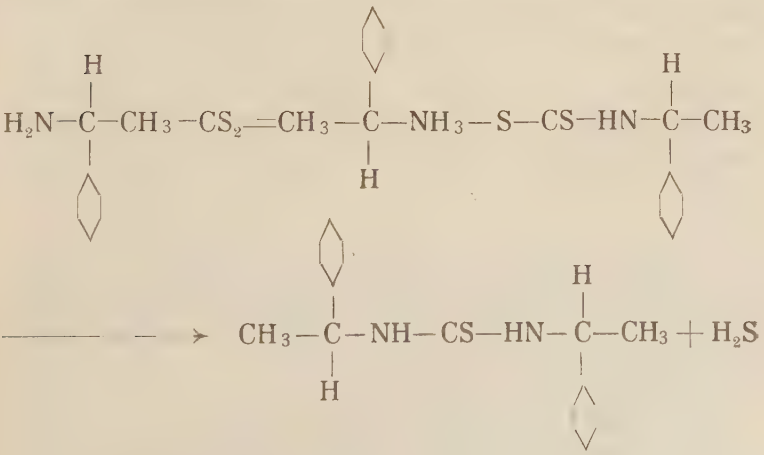
Sämtliche Hydrierungen wurden genau so, wie bei den stereomeren Säureaniliden und den stereomeren Säureamiden bereits eingehend beschrieben wurde, ausgeführt und lieferten das gleiche Erbebnis, nämlich: Ausgangsprodukt.

53. Darstellung des optisch aktiven Halbphenäthylamides der Dimethylfumarsäure.



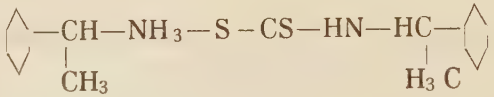
4 g Dimethylfumarsäurechlorid wurden in Petroläther gelöst und mit 2,7 g (—)α-Phenyläthylamin, ebenfalls in Petroläther gelöst, versetzt unter Eiskühlung. Die zuerst sehr heftige Reaktion wurde immer ruhiger. Der Niederschlag wurde abgenutscht und im Vakuumexsikkator aufbewahrt über Phosphorpentoxyd. Das Filtrat wurde nach Entfernung des Petroläthers im Vakuum rektifiziert, was einen Körper gab vom Siedep. 79^0 (2 g). Die Schmiere im Vakuumexsikkator ergab bei $^{15\,mm}$ der Kristallisation aus Alkohol das Diamid vom Schmp. 185^0.

54. Darstellung des α-Phenyläthylthioharnstoffes[1]).

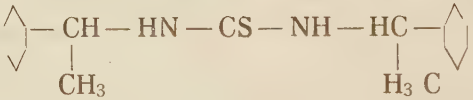


[1]) Beilst. XII; 1096.
B. 26; 2168.

Eine Lösung von 12 g teilweise gespaltenem *a*-Phenyläthylamin in 24 g Alkohol wurde mit 4 g Schwefelkohlenstoff versetzt, der unter Wärmeentwicklung und Salzbildung gelöst wurde.



Nach dem Kochen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit vorgeschalteten Natronlaugeabsorptionsgefäßen zur Bindung des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs entstand unter allmählicher, fast gänzlicher Entfärbung und Schwefelwasserstoffentwicklung das Thiocarbamid.



Alle 12 Stunden wurde das sich aus dem Schwefelwasserstoff und der Natronlauge der Absorptionsgefäße bildende Natriumsulfid jodometrisch ermittelt.

Zuerst wurde titriert nach 12-stündigem Stehen in der Kälte, dann fortlaufend alle 12 Stunden nach Erhitzen auf dem Wasserbad. Der Verbrauch an n/10 Jodlösung betrug nach

12 Std. 4,7 ccm; 24 Std. 7,5 ccm; 36 Std. 9,3 ccm;
48 Std. 9,9 ccm; 60 Std. 10,65 ccm; 72 Std. 10,7 ccm;
84 Std. 12,1 ccm; 96 Std. 0,6 ccm; 108 Std. 0,7 ccm;
120 Std. 0,4 ccm.

Die am schwersten lösliche r-Form kristallisierte schon in der Hitze aus. Nach dem Abgießen wurden die 3 stereomeren Formen getrennt durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, was ergab:

1. Fraktion: 2 g vom Schmp. 172°.
2. Fraktion: 2 g vom Schmp. 129°.
3. Fraktion: 2 g vom Schmp. 101°.

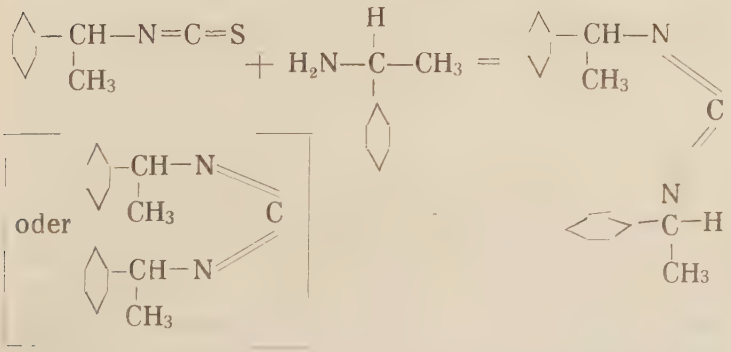
Bestimmung der spec. Drehung der einzelnen Fraktionen:

a) 1. Fraktion:
0,5001 g Substanz, gelöst in Aceton im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = +0{,}5^0$ entsprechend $[\alpha]_D = +12{,}5^0$.

b) 2. Fraktion:
0,4832 g Substanz, gelöst in Aceton im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_D = 0^0$.

c) 3. Fraktion:
0,5103 g Substanz, gelöst in Aceton im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_D = 0^0$.

55. Kuppelung des angespaltenen α-Phenyläthylamins mit Phenyläthylsenföl.



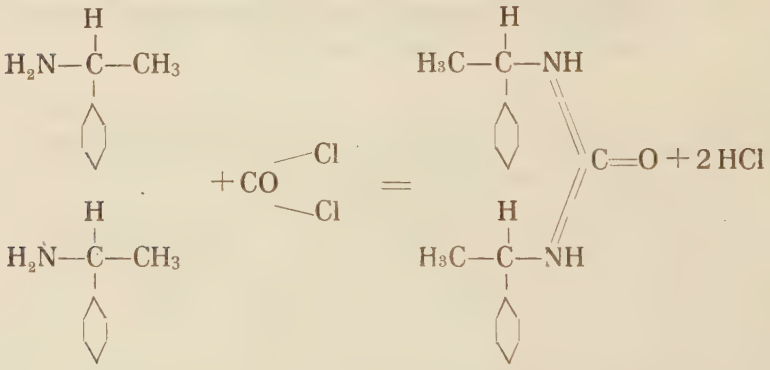
4,1 g Senföl wurden in Alkohol gelöst, mit 3 g angespaltenem Amin versetzt und das Ganze mit Alkohol auf 25 ccm aufgefüllt. Bei Zugabe des Amins trat starke Erwärmung ein. Alle 3 Stunden sollte je 1 ccm titriert werden mit n/10 HCl (Methylorange). Die Titration ergab:

Gleich nach dem Zusammengießen war der Verbrauch für 1 ccm der Lösung 9,1 ccm n/10 HCl.

Nach 3 Stunden war keine Probe mehr zu entnehmen, da alles zu einem dicken Brei erstarrt war. Nach 24 Stunden wurde ausgeäthert, wobei die r-Form und racem-Form ungelöst blieben. Die Gesamtausbeute war aber nur 6 g, also sehr wenig quantitativ.

56. Darstellung des α-Diphenyläthylharnstoffes.

12,1 g racem-α-Phenyläthylamin wurden in 50 ccm Pyridin gelöst und 5 g Phosgen eingeleitet. Das Pyridin wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in verd. Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Es war ein braunes Oel. Ein besseres Ergebnis lieferte die folgende Versuchsanordnung:



12,1 g racem-Amin wurden in Wasser suspendiert, mit 10 g Soda versehen zur Bindung der entstehenden Salzsäure und allmählich unter Eiskühlung mit 5 g Phosgengas versetzt. Unter glatter Reaktion schied sich ein weißer, klebriger Körper ab, der nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Eiswasser aus Alkohol fraktoniert kristallisiert wurde. Die Rohausbeute betrug 20 g.

Die fraktionierte Kristallisation ergab:

1. Fraktion: 4,3 g racem-Ureïd vom Schmp. 150°.
2. Fraktion: 8,6 g meso-Ureïd vom Schmp. 124°.

Der gleiche Versuch mit angespaltenem α-Phenyläthylamin ergab:

1. Fraktion: 2 g optisch aktives Ureïd vom Schmp. 194°.
2. Fraktion: 4 g racem-Ureïd vom Schmp. 150°.
3. Fraktion: 8 g meso-Ureïd vom Schmp. 124°.

Bestimmung der spec. Drehung der einzelnen Fraktionen:

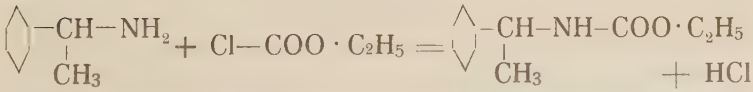
a) der 1. Fraktion:
0,4926 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = -0{,}49°$ entsprechend $[\alpha]_D = -29°$.

b) der 2. Fraktion:
0,4497 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = 0°$ entsprechend $[\alpha]_D = 0°$.

c) der 3. Fraktion:
0,5454 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = 0°$ entsprechend $[\alpha]_D = 0°$.

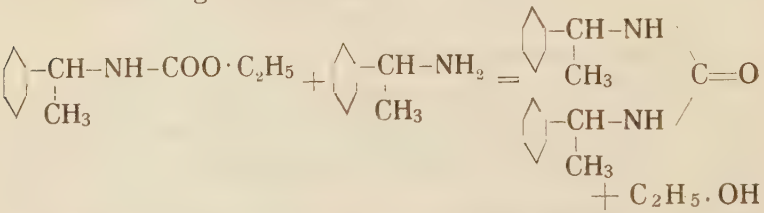
Die Bestimmungsversuche in Aceton, Methylalkohol, Alkohol, Pyridin, Ameisensäure, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroïn und Petroläther gingen nicht, da die Ureïde darin fast unlöslich waren.

57. Darstellung des Ureïdes aus α-Phenyläthylamin und Chlorkohlensäureester.



10 g racem-Amin wurden unter Eiskühlung allmählich mit 8,9 g frisch destilliertem Ester versetzt unter Eintritt heftiger Reaktion. Zur Bindung der befreiten Salzsäure wurden 10 g Soda hinzugesetzt. Da die Reaktion immer träger wurde, mußte zum Schluß noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt werden. Darauf wurde ausgeäthert. Der Aetherrückstand waren 19 g angenehm riechendes Oel. 10 g jenes

Esters wurden mit 6,3 g racem-α-Phenyläthylamin umgesetzt, zunächst durch Erhitzen während 4 Stunden auf 200°, was nicht zum Ziele führte, dann im Bombenrohr 9 Stunden auf 200—220°. Der Bombenrohrinhalt lieferte beim Verreiben mit Aether 10 g festes Ureïd,

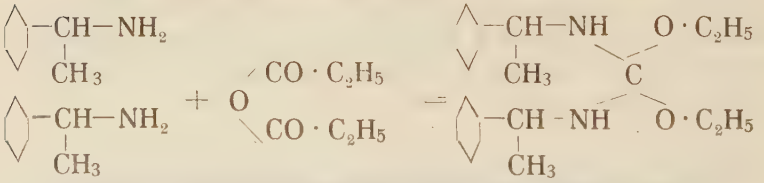


das aus Alkohol fraktioniert kristallisiert wurde, was ergab:

1. Fraktion: 1,5 g racem-Ureïd vom Schmp. 150°.
2. Fraktion: 8,5 g meso-Ureïd vom Schmp. 124°.

Aus dem Filtrat wurden durch Ansäuern mit Salzsäure und Alkalischmachen 2 g unverändertes Amin und 2,5 g unveränderter Ester wiedergewonnen.

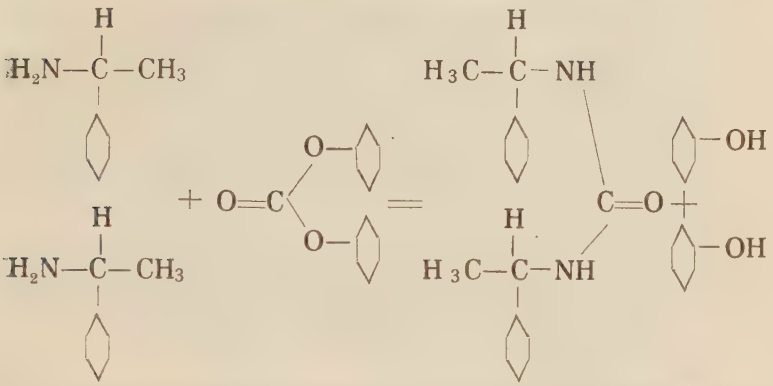
58. Darstellung des α-Diphenyläthylharnstoffes aus α-Phenyläthylamin und Kohlensäureester.



10 g racem-α-Phenyläthylamin wurden mit 5,5 g Kohlensäureester zunächst 12 Stunden in der Kälte zur Reaktion gebracht. Da aber keine Reaktion eintrat, wurde 8 Tage im Wasserbad erhitzt, wobei wieder keine Reaktion eintrat. Darauf wurde im Bombenrohr bei 200—220° 36 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt roch stark esterartig und etwas ammoniakalisch. Es wurde mit verd. Salzsäure geschüttelt, ausgeäthert und die Aetherlösung mit verd. Sodalösung gewaschen. Der Aetherrückstand war 5,5 g Ester.

Das salzsaure Filtrat wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der getrocknete Aetherrückstand war 10 g α-Phenyläthylamin. Es waren also die Ausgangsprodukte wiedergewonnen.

59. Darstellung des α-Diphenyläthylharnstoffes aus α-Phenyläthylamin und Kohlensäurephenylester.



Der Kohlensäurephenylester[1]) wurde durch Ueberleiten von Phosgen über eine alkalische Phenollösung gewonnen. 10 g racem-α-Phenyläthylamin wurden mit 8,9 g Ester versetzt, wobei starke Erwärmung eintrat und der Ester sich löste. Zur Reaktionsbeendigung wurden noch 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt roch nach dem Abkühlen stark nach Phenol und war ein dickes, braunes Oel. Es wurde mit verd. Natronlauge geschüttelt zwecks Lösung des Phenols und dann ausgeäthert, wobei sich aber das Ureïd als fester Körper abschied in der Aetherschicht. Es wurde abgenutscht und aus Alkohol fraktioniert kristallisiert, was ergab:

1. Fraktion: 6 g racem-Ureïd vom Schmp. 150°.
2. Fraktion: 7 g meso-Ureïd vom Schmp. 124°.

Ein gleicher Versuch, der zur Aenderung des Verhältnisses racem-Ureïd : meso-Ureïd in der Kälte angesetzt wurde, gab nur wenig Ureïd neben viel unbrauchbarer Schmiere.

Der gleiche Versuch mit angespaltenem Amin hatte folgendes Ergebnis:

1. Fraktion: 3 g (—)Ureïd vom Schmp. 194°.
2. Fraktion: 3 g racem-Ureïd vom Schmp. 150°.
3. Fraktion: 7 g meso-Ureïd vom Schmp. 124°.

[1]) Beilst. (II); B. 17; 1287.

Bestimmung der spec. Drehungen:

a) 1. Fraktion:
0,2498 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = -0{,}38^0$ entsprechend $[\alpha]_D = -31{,}9^0$.
0,3005 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = -0{,}48^0$ entsprechend $[\alpha]_{Hg\ gelb} = -33{,}3^0$.

b) 2. Fraktion:
0,3124 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_{Hg\ gelb} = 0^0$.

c) 3. Fraktion:
0,2945 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_{Hg\ gelb} = 0^0$.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt mit 10 g reinem (—)α-Phenyläthylamin und 8,9 g Ester. Die Kristallisation aus Akohol ergab nur 13,1 g (+)Ureïd und kein meso-Ureïd.

Bestimmung der spec. Drehung:

0,3637 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = +0{,}97^0$ entsprechend $[\alpha]_{Hg\ gelb} = +33{,}5^0$.

60. Aufspaltung des Diphenyläthylharnstoffs.

Zunächst wurde versucht, das optisch aktive Ureïd mit konz. Salzsäure zu zersetzen. Nach 3-tägigem Stehen in der Kälte trat keine Reaktion ein, wogegen sich bei 10-stündigem Kochen an der Oberfläche ein braunes Oel abschied, das ausgeäthert wurde. Der Aetherrückstand war ein braunes, stechend riechendes Oel, dessen Vakuumdestillation lieferte:

1. Fraktion: ½ g leichteres Oel vom Siedep. $^{12\ mm}65^0$.

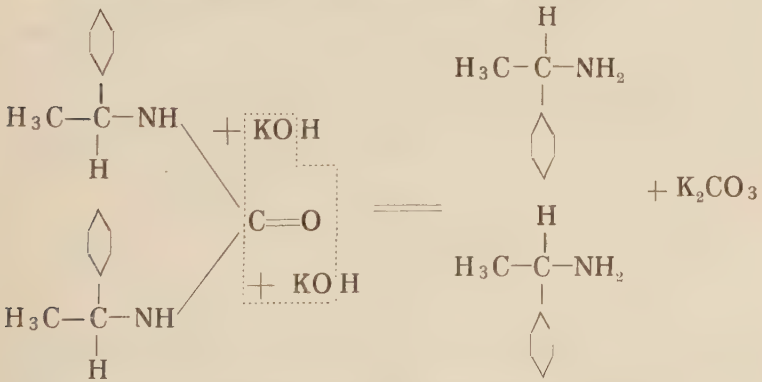
2. Fraktion: 3 g dickes Oel vom Siedep. $^{12\ mm}193^0$.

Das alkalisch gemachte Filtrat des Aetherauszuges ergab nach Ausäthern eine Spur Amin. Kochen der 2. Fraktion

mit konz. Kalilauge am Rückflußkühler während 24 Stunden führte auch nicht zum Ziel; desgleichen nicht, als die Kalilauge durch konz. alkoholische Kalilauge ersetzt wurde.

Erfolg hatte endlich die Kalischmelze. Als Vorversuch wurde etwas Ureïd mit geschmolzenem Aetzkali auf 180° erhitzt, wobei deutlich Geruch nach Amin wahrzunehmen war.

Darauf wurde das aus dem reinen (−)α-Phenyläthylamin hergestellte (±)Ureïd in einem Kupferkolben solange mit festem Aetzkali erhitzt, bis alles Amin in die Vorlage übergegangen war, aus der durch Ausäthern, Trocknen des Aetherauszuges mit festem Aetzkali und Vakuumdestillation das Amin quantitativ wiedererhalten wurde.

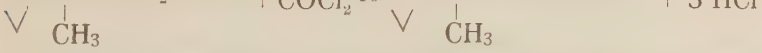


10 g (±)Ureïd ergaben 9 g optisch aktives Amin.

Bestimmung der spec. Drehung:

Die Polarisation im Mikrorohr ergab: $[\alpha]_{Hg\ gelb}$ = − 41,3° (Ausgangsamin: $[\alpha]_{Hg\ gelb}$ − 41,5°).

61. Darstellung des asymetrischen α-Phenyläthyl-i-Cyanates[1]).

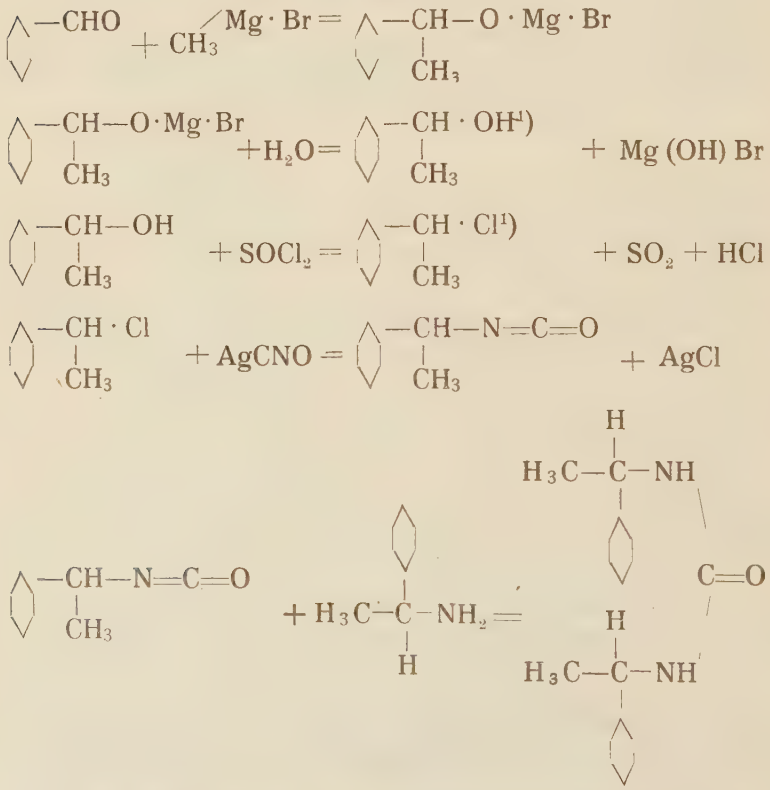


α-Phenyläthylamin wurde mit Salzsäure ins Chlorhydrat überführt, das durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt

[1]) Houben-Weyl III; 10.

wurde. Ueber das Aminchlorhydrat wurde Phosgen geleitet, zunächst bei 270°, wobei aber nichts absorbiert wurde, was auch nicht geschah bei einer Temperatursteigerung bis zu 450° (im elektrischen Heizmantel).

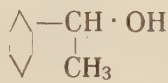
62. Darstellung des α-Diphenyläthylharnstoffes über das α-Phenyläthyl-i-Cyanat.



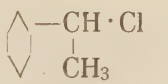
Die Grignardverbindung Methylmagnesiumbromid wurde in absol. ätherischer Lösung durch langsame Zugabe von Benzaldehyd zersetzt. Zum Schluß wurde noch 15 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad gekocht. Nach Abkühlen

[1]) Beilst. II; 1063.

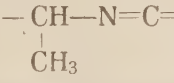
wurde unter gleichzeitiger Außenkühlung mit Eis durch Zugabe von ca. 30 g Eis zersetzt, das gefällte Magnesiumhydroxyd mit konz. Salzsäure gelöst, die Aetherschicht abgehebert und noch mit etwas frischem Aether nachgeäthert. Der mit Pottasche getrocknete Aetherauszug gab bei der Vakuumdestillation 5 g sekundären Phenylmethylcarbinol vom Siedep. $_{12\ mm}$ 98—99°.



Der gewonnene, sekundäre Alkohol wurde darauf mit der nötigen Menge Thionylchlorid allmählich durch den Rückflußkühler versetzt, wobei schon in Kälte augenblicklich heftige Reaktion unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff eintrat. Das Reaktionsprodukt lieferte bei der Vakuumdestillation quantitativ das Halogenalkyl vom Siedep. $_{15\ mm}$ 79—80° (5 g).

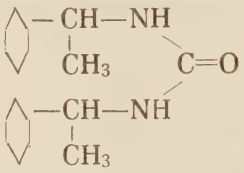


Es wurde mit der nötigen Menge frisch dargestelltem Silbercyanat (5,9 g) am Rückflußkühler versetzt, wobei in der Kälte allmählich Reaktion eintrat unter starker Erwärmung, so daß das gebildete Silberchlorid sinterte und sich bläulichviolett färbte. Das Reaktionsprodukt wurde mit absol. Aether aufgenommen und im Vakuum destilliert, was ergab: 5 g unangenehm und stechend riechendes α-Phenyläthyl-i-Cyanat vom Siedep. $_{12\ mm}$ 108°.



Das i-Cyanat wurde mit der nötigen Menge an teilweise gespaltetem (+)α-Phenyläthylamin (3,5 g) versetzt, wobei schon in der Kälte unter Erwärmen Reaktion eintrat. Nach 4-stündigem Kochen wurde ein dickes, braunes Oel erhalten, das beim Ausschütteln mit Aether erstarrte und

abgenutscht wurde. Die fraktionierte Kristallisation aus Alkohol des so entstandenen Ureïdes



ergab:

1. Fraktion: 2 g optisch aktives Ureïd vom Schmp. 194°.
2. Fraktion: 2 1/2 g racem-Ureïd vom Schmp. 150°.
3. Fraktion: 4 1/2 g meso-Ureïd vom Schmp. 124°.

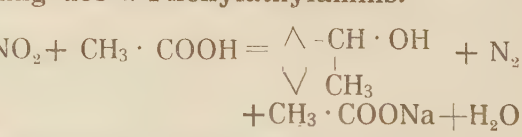
Bestimmung der spec. Drehungen:

a) 1. Fraktion:
0,3002 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = -0{,}36^0$ entsprechend $[\alpha]_{Hg\ gelb} = -33{,}1^0$.

b) 2. Fraktion:
0,3021 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßrohr $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_{Hg\ gelb} = 0^0$.

c) 3. Fraktion:
0,2937 g Substanz, gelöst in Eisessig im 25-ccm-Meßkolben, gaben bei der Polarisation im 1-dcm-Meßkolben $a = 0^0$ entsprechend $[\alpha]_{Hg\ gelb} = 0^0$.

63. Darstellung des α-Phenylmethylcarbinols[1]) durch Diazotierung des α-Phenyläthylamins.



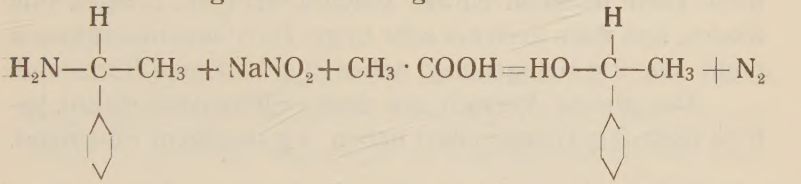
5 g α-Phenyläthylamin wurden in Eisessig gelöst und allmählich mit 2,9 g Natriumnitrit versetzt bei ca. 60° unter dauerndem Umschütteln, wobei Stickstoff entwich, und keine braunen Dämpfe von Stickoxyden wahrgenommen wurden.

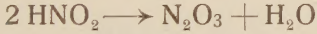
[1]) B. 45 (I); 997.

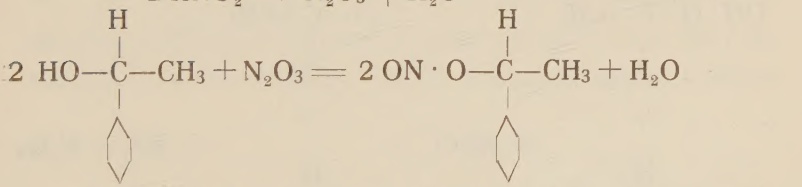
Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, der Aether 2-mal mit Wasser gewaschen und mit Pottasche getrocknet. Die Vakuumdestillation ergab: 2 g Alkohol vom Siedep. $\overset{18\ mm}{100{,}5^0}$. Im Kolben blieb viel dicke, nicht destillierbare Schmiere. Durch Alkalischmachen und Ausäthern des wäßrigen Rückstandes vom Aetherauszug wurde nachgewiesen, daß tatsächlich alles Amin diazotiert war.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt in konz. Salzsäurelösung und verd. Schwefelsäurelösung, wobei das gleiche Ergebnis erhalten wurde.

Ein gleicher Versuch mit (+)α-Phenyläthylamin führte aber zu einem ganz andern Ergebnis.





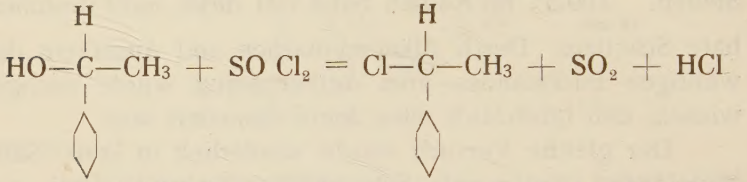


10 g (+)Amin von der spec. Drehung $[\alpha]_{Hg\ gelb} = +40{,}3^0$ wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und bei 50—70° langsam unter dauerndem Schütteln mit etwas mehr Natriumnitrit als erforderlich (9 g) versetzt. Es entwichen wenig braune Dämpfe von Stickoxyden. Die Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes (11 g) lieferte: 5 g Nitrit vom Siedep. $\overset{12\ mm}{83—88^0}$ und 5 g Alkohol vom Siedep. $\overset{12\ mm}{85^1/_2—86^0}$ und 1 g schmierigen Rückstand.

Die Bestimmung der spec. Drehungen im 1-dcm-Mikrorohr ergab für:

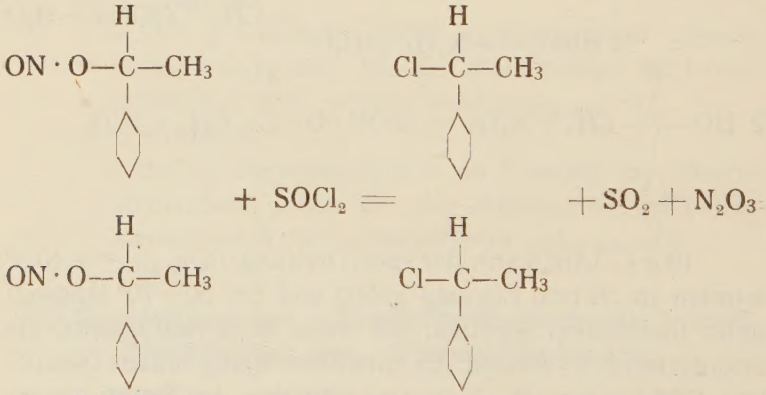
1. (+)Alkohol $[\alpha]_{Hg\ gelb} = +12{,}3^0$.
2. (+)Nitrit $[\alpha]_{Hg\ gelb} = +10{,}5^0$.

64. Darstellung des optisch aktiven α-Phenyläthylchlorids aus dem optisch aktiven Phenyläthylcarbinol mit Thionylchlorid.



5 g (+)Alkohol wurden langsam durch den Rückflußkühler mit 4,8 g Thionylchlorid allmählich versetzt, wobei aber im Gegensatz zu dem racem-α-Phenyläthylcarbinol in der Kälte keine Reaktion eintrat, sondern erst beim Erhitzen zum Sieden, und dann auch nur sehr träge. Die Vakuumdestillation ergab nur 2 g Halogenalkyl neben 3 g harzigem Rückstand.

Der gleiche Versuch mit dem (+)Phenyläthylnitrit lieferte noch 2 g Halogenalkyl neben 3 g harzigem Rückstand.



Die Bestimmung der spec. Drehungen im Mikrorohr ergab für:

1. (+) Halogenalkyl aus d-Phenylmethylcarbinol: $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = +0{,}5^0$.
2. (+) Halogenalkyl aus d-Phenylmethylnitrit: $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = +0{,}25^0$.

Lebenslauf.

Geboren am 30. X. 1904 in Beschendorf Kreis Oldenburg (Schleswig-Holstein) als Sohn des Lehrers *Franz Zinnius*. Nach Besuch der Realschule in Eckernförde bis zur Obersekundareife, bestand ich 1924 an der Oberrealschule II in Kiel die Reifeprüfung. Vom Herbst 1924 an studierte ich an der Universität Kiel Chemie, woselbst ich im Februar 1927 das erste und im Mai 1928 das zweite Verbandsexamen bestand.